



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183**

*Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier*

54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)



**INSTITUT DE RECHERCHE
POUR LE DEVELOPPEMENT
Unité Great Ice**

Maison des Sciences de l'Eau
Université Montpellier II
300, Avenue Emile Jeanbrau
34095 Montpellier Cedex 5 (France)

**ETUDE DES PHENOMENES DE DEPOT ET POST-DEPOT
DE LA NEIGE ANDINE SUR UN STE TROPICAL D'ALTITUDE
(ILLIMANI- BOLIVIE – 6340 m) EN VUE DE L'INTERPRETATION
D'UNE CAROTTE DE GLACE**

Hervé BONNAVEIRA

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Soutenue le 5 novembre 2004:

Composition du jury :

<i>M. Jean-Pierre GRATIER</i>	<i>Président</i>
<i>M. Jean-Pierre LACAUX</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Paolo LAJ</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme Anne COUDRAIN</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Heinz GÄGGLER</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Robert DELMAS</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M. Pierre RIBSTEIN</i>	<i>Co-directeur de thèse</i>

*« Onze minutos. O mundo girava em torno de
algo que demorava apenas onze minutos. »*

Paulo Coelho.

Remerciements

En premier lieu, je remercie tous ceux qui vont lire cette thèse, à commencer par les membres du jury. Merci en particulier aux rapporteurs Jean-Pierre Lacaux et Paolo Laj qui ont accepté d'évaluer et de critiquer ce travail.

A l'origine de cette aventure de thèse, je cherchais un sujet où je pourrais faire du terrain, si possible en montagne. Rien n'aurait jamais pu démarrer sans Pierre Ribstein, qui m'a introduit dans le monde passionnant des glaciers tropicaux et m'a donné la chance de réaliser ce projet. Pierre, j'ai beaucoup apprécié ta grande capacité d'écoute et de compréhension au sein de l'UR GREAT ICE. J'ai d'abord été accueilli par Ghislain De Marsily dans l'UMR Sisyphe à Paris VI Jussieu puis par Robert Delmas et Dominique Raynaud au sein du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement à Saint Martin d'Hères. Je les remercie tous les deux de leur confiance. Je suis ensuite profondément reconnaissant à Patrick Wagnon et Martine De Angelis pour m'avoir encadré au quotidien : Patrick pour son soutien sur le terrain, Martine pour sa disponibilité en salle blanche.

Sans aucun doute, mes plus grands moments de cette thèse, je les ai vécus lors des missions en Bolivie. Merci à Nicolas, Olivier T., Alvaro, M. et Mme Soruco, Edson, Nelson, Mme Ramirez, Alexis et Aurélie pour m'avoir accueilli chez vous à Sopocachi, Alto Obrajes, Cruce et à San Pedro (La Paz). Je ne suis pas prêt d'oublier l'ambiance qui régnait à l'appartement des français de la calle Boqueron où l'on ne savait jamais une semaine à l'avance qui dormirait sur quel matelas : Hélène, Laeticia, Robin, Juan Pablo, Vincent J., Rachel, Sergio, Mayu, Antoine, Pierre, Magali, Zaki, Stéphane et toutes ces têtes qui n'étaient que de passage. Merci aussi à Robert Gallaire, Yann l'Hôte, Philippe Garetta, Yves Lejeune, Jean-Pierre Carmouze, aux techniciens de l'IHH, de l'INLASA et de la COBEE pour avoir mis tous les moyens possibles à ma disposition. Sur le terrain, je dédie une mention spéciale à ceux qui ont participé aux prélèvements de neige et d'aérosols : Patrick W. bien sûr, incontournable, Miguel et Eulogio Llusco, tout aussi serviables l'un que l'autre, Alvaro Soruco, avec qui j'ai passé la nuit la plus pénible de mon existence sur l'Illimani, Rolando Fuertes, l'homme à tout faire, Roberto Quispe, si attentif et ponctuel pour les changements de filtres, Antoine, Etienne, Franz, Julio Cesar, Abdul, le docteur Vargas et les porteurs de Pinaya.

De retour en France, les journées les plus longues ont été passées en salle blanche à rincer des tubes et devant les chromatographes ioniques, rythmées par les injections d'échantillons toutes les 13,5 ou 23 minutes. Ces analyses auraient été impossibles sans le dévouement de Martine de Angelis, les coups de main de Jean-Robert Petit, les coups de gueule de Jean-Luc Jaffrezo, les boutades de Gilles Aymoz et la bonne humeur de Gaël, Fanny, Barbara, Francisco, Ingrid, Jefferson, Cécile, Alexandre, Bruno, Vincent, Susanne, Axel, Emilie, Florence, Stéphan et les autres.

Le bagage scientifique de glacio-chimiste et de chimiste de l'atmosphère n'a pas été facile à acquérir au sortir d'études de géologie. Merci à Stéphan Houdier et Christophe Ferrari pour la clarté de leurs cours de chimie atmosphérique et à Michel Legrand pour sa brillance intellectuelle. Merci à Pierre Ribstein, Bernard Pouyaud, Bernard Francou, Pierre Chevallier, Jean-Denis Taupin, Françoise Vimeux, Georg Hoffmann, Kristof Sturm, Stéfanie Knüsel, Margit Schwikowski, Ulrich Schotterer, Patrick Ginot et Heinz Gäggeler pour nos réunions franco-suisse et les discussions sur l'Illimani qui se poursuivaient au « No name ». Quand les

distances étaient trop grandes, il restait toujours le mail pour demander les conseils d'Antoine Rabatel à La Paz, Alexandre Correia à Sao Paulo, Vincent Favier à Montpellier et Françoise Vimeux à Saclay. Dans la dernière ligne droite de la rédaction, j'ai ensuite été confronté au problème de la thèse qui cherche son point final. Merci enfin (et encore) aux deux Patricks, Martine, Robert, Jean-Luc et Paolo, qui grâce à leur relecture minutieuse, m'ont permis de le trouver.

Au LGGE, je voudrais remercier, ceux qui par leur compétence, leur disponibilité et leur gentillesse, rendent possible le bon fonctionnement du laboratoire : Jocelyne, Michèle, Sophie au secrétariat, Marie-Christine au service informatique, Danièle à la bibliothèque, Jean-Philippe, Jean-Louis, Alain, Philippe à l'atelier, Jean-François, Olivier aux chambres froides ainsi que le personnel des entrepôts Stef au Fontanil. Je me suis d'autant plus rendu compte de la chance de travailler dans ce cadre que j'ai été confronté à des moyens logistiques plus réduits en Bolivie. Je remercie aussi Michel Fily, qui m'a accordé l'accès au laboratoire pendant les quelques mois supplémentaires de cette thèse. Je n'oublie pas non plus les secrétaires de l'IRD à La Paz, Christine Legrand de l'UR GREAT ICE, Martine Barraud de l'ED TUE, Michèle Vuillet du CIES de Grenoble, qui ont été formidables, Jean-Yves et Françoise Cordeau, Simone Sarrot, Anne Letreguilly, Jean-Emmanuel Martelat avec qui j'ai pris plaisir à enseigner la géologie à l'université.

A l'heure des bilans, je m'aperçois aussi combien j'ai passé de bons moments au cours de ces trois années et demi, avec mes voisins de bureau : Michel, Olivier, Florence, Pierre-Alexis, Renaud, Xavier qui ont défilé dans l'aquarium, sur le terrain dans les Alpes avec Florence, Elodie, Emmanuel, Christian, Manu, Michel, Martin, Yves, Etienne, dans les couloirs du laboratoire en croisant Anne, Jean-Pierre, Greg, Blandine, Sophie, Delphine, Maurine, au RU avec les étudiants ou ex-assimilés non encore cités : Kristof, Vincent, Olive, Frédéric, Fred, Olivier, Seb, Christophe, Loïc, Alexis, Aurélien, Estelle, Paulo, Anne-Sophie, Arnaud et les nouveaux thésards. A la maison, mes soirées étaient pleines de Frederico, Kristof, Maya, Thomas, Cathy, Malik, Christophe qui m'a fait porter un casque de vélo, Alvaro, Maria, Flo, Mario, Anna, Inès, Simona, Jorge, Galia, Ahmed, Jean-Noël, Virginie, Camille et la liste pourrait continuer encore longtemps...

Mes derniers remerciements vont pour ma famille qui m'a soutenu moralement et financièrement, mon père qui donne toujours de bons conseils que je n'ai pas suivis par pur intégrisme d'individualisme et comportemental, ma mère à qui j'ai rendu la vie difficile par mes séjours à 6000 m, mon frère qui m'a donné l'envie de voyager, ma grand-mère qui m'a transmis l'amour de la terre, mon grand-père qui était un artiste de ses mains, ma tante qui s'occupe du bonheur des autres et Goska qui a quitté le froid de Pologne et la pluie d'Angleterre pour venir s'installer à Grenoble dans la maison du bonheur. J'ai promis de lui écrire plus de poèmes après cette thèse. Merci pour votre patience !

Résumé

Dans les carottes de glace de l'Illimani, extraites en 1999 dans les Andes boliviennes grâce à l'unité GREAT ICE de l'IRD et analysées les années suivantes au LGGE, le signal chimique a montré une forte saisonnalité, avec des pics de concentration plus importants en saison sèche qu'en saison humide. Une série d'expériences de terrain a été organisée pour tenter de comprendre les mécanismes de formation de ces pics et donc notamment pour étudier les processus de dépôt des impuretés atmosphériques dans ces régions. Une approche pluridisciplinaire s'appuyant sur trois types de données acquises au cours des années 2000 à 2003 a été adoptée. Il s'agit de données météorologiques et de résultats d'analyses de la composition chimique de la neige déposée sur le glacier ainsi que de celle d'aérosols collectés en un site d'altitude voisin. Les analyses chimiques ont été réalisées par chromatographie ionique et de ce fait concernent uniquement la fraction soluble. L'étude des phénomènes d'archivage glaciaire montre que, le dépôt se fait par des précipitations de neige abondantes et peu concentrées en saison humide alors qu'en saison sèche il s'agit d'un mélange de dépôt sec d'origine terrigène et de précipitations peu fréquentes mais fortement concentrées. Contrairement à d'autres sites andins, la sublimation se produisant en saison sèche n'est pas le mécanisme principal de formation des pics. La sublimation concentre bien certains ions en surface mais son effet n'est sensible que si les couches sous-jacentes sont elles-mêmes déjà relativement concentrées. Les quantités ioniques déposées sont conservées, sauf pour certaines espèces, en particulier l'acétate, pour lesquels on a pu observer des pertes significatives. On se pose la question du rôle de l'érosion du signal par le vent et de son importance. Au niveau des aérosols, il existe une saisonnalité dans la contribution des apports amazoniens avec un signal des feux de biomasse marqué chez les espèces organiques en fin de saison sèche.

Abstract

The Illimani ice cores, extracted in 1999 in the Bolivian Andes thanks to the GREAT ICE team of IRD and analysed over the following years at LGGE, have shown a strong seasonality in their chemical signal, with stronger concentration peaks during the dry season than during the wet season. A series of experiments has been carried out to inquire into the mechanisms of formation of these peaks, and to study the deposition processes of atmospheric impurities in the region. A multidisciplinary approach based on three types of data over the years 2000 to 2003 has been adopted. These are meteorological data, and the results of chemical composition analyses of snow deposited on the glacier, as well as of aerosols collected at a nearby site (located at a different altitude). The chemical analyses were carried out by ionic chromatography and therefore only deal with the soluble fraction. The study of the archiving phenomena on the glacier shows that deposition occurs by means of abundant precipitation of low ionic concentration during the wet season, whereas a mixture of dry deposition and rare but highly concentrated precipitation characterises the dry season. In contrast to other Andean sites, sublimation occurring during the dry season is not the main reason for the formation of these peaks. Sublimation is responsible for concentration increases in most ionic species at the surface, but its effects are limited. The ionic quantities deposited are conserved, except for some species - in particular acetate, for which losses were observed. We question the importance of the wind as causing the erosion of the signal. Concerning the aerosols, a seasonal pattern is found to characterise the Amazonian contribution with a biomass-burning signal expressed in the organic species at the end of the dry season.

Table des matières

Résumé	i
Liste des figures et des tableaux	vi
Introduction	1

I Etudier les phénomènes de dépôt et post-dépôt de la neige pour mieux interpréter les enregistrements glaciologiques

I.1- Introduction des recherches environnementales en zone tropicale	
I.1.1- Peuplement et intérêt économique	3
I.1.2- Rôle de l'océan et l'atmosphère tropicaux dans la dynamique globale	3
I.1.3- Importance de la végétation tropicale	5
I.2- Les carottes de glace andines et leur interprétation	
I.2.1- Historique des carottages andins	6
I.2.2- Intérêts des carottes de glace andines	9
I.2.3- Difficultés de leur interprétation	12
I.3- L'objectif de cette étude : les phénomènes de dépôt et post-dépôt sur le glacier de l'Illimani	
I.3.1- Les questions qu'on se pose	15
I.3.2- Stratégie adoptée	17
I.3.3- Présentation détaillée de la région d'étude	18

II Mesures, prélèvements et protocoles expérimentaux

II.1- Le dispositif météorologique	
II.1.1- Les mesures en continu à Plataforma Zongo	25
II.1.2- Le matériel portable sur l'Illimani	28
II.2- Les missions de prélèvements de neige sur l'Illimani	
II.2.1- Déroulement type d'une mission de prélèvements	33
II.2.2- Prélèvements de neige dans les puits profonds	36
II.2.3- Prélèvements de neige de surface	37
II.3- Les prélèvements d'aérosols atmosphériques à Plataforma Zongo	
II.3.1- Choix du site de Plataforma Zongo	38
II.3.2- Dispositif expérimental de prélèvements d'aérosols	40
II.3.3- Protocoles détaillés et contraintes expérimentales	44

II.4- L'analyse chimique au laboratoire par Chromatographie Ionique	
II.4.1- Fonctionnement des appareils	47
II.4.2- Mode opératoire pour les échantillons de neige	49
II.4.3- Mode opératoire pour les échantillons d'aérosols	53
 III Présentation des résultats	
III.1- Données météorologiques	
III.1.1- Objectifs des données météorologiques	55
III.1.2- Données de Plataforma Zongo	55
III.1.3- Mesures ponctuelles de la SAMA sur l'Illimani	63
III.1.4- Bilan sur les données météorologiques	66
III.2- Profils de concentrations le long des puits profonds	
III.2.1- Objectifs des prélèvements dans les puits profonds	68
III.2.2- Datation des puits profonds et calage par les profils chimiques du calcium... ..	68
III.2.3- Présentation de la base de données	74
III.2.4- Bilan sur les puits profonds	78
III.3- Composition chimique de la neige de surface	
III.3.1- Objectifs des prélèvements de neige de surface	79
III.3.2- Résultats du suivi journalier de mai 2001	79
III.3.3- Précipitations des précipitations de février 2002	87
III.3.4- Résultats du séjour long de mai 2002	90
III.3.5- Evolution de la neige de surface de mai à juin 2002	95
III.3.6- Etat de la neige de surface en juillet 2003	98
III.3.7- Bilan sur la neige de surface	100
III.4- Résultats de la chimie des aérosols à Plataforma Zongo	
III.4.1- Objectifs des prélèvements d'aérosols	101
III.4.2- Présentation de la base de données	102
III.4.3- Discussion de la représentativité des mesures	108
III.4.5- Bilan sur les aérosols de Plataforma Zongo	112
 IV Synthèse, réponses aux questions qu'on s'était posées et nouvelles questions	
IV.1- La modification de la neige après son dépôt	
IV.1.1- La sublimation	113
IV.1.2- Les espèces non-conservatives	121
IV.1.3- Le vent	125
IV.1.4- Bilan sur les phénomènes post-dépôt	127
IV.2- Le dépôt des espèces chimiques sur le glacier	
IV.2.1- Saisonnalité des dépôts chimiques	128
IV.2.2- Régime des précipitations et signal chimique	129
IV.2.3- Le dépôt humide	133
IV.2.4- Le dépôt sec	135
IV.2.5- Bilan sur les phénomènes de dépôt	141

IV.3- Sources des espèces chimiques mesurées	
IV.3.1- Dans les aérosols à Plataforma Zongo	142
IV.3.2- Dans la neige de l'Illimani	157
IV.3.3- Lien entre la composition chimique de la neige et des aérosols	163
IV.3.4- Bilan sur les sources des espèces chimiques	172
Conclusions et perspectives	175
Références bibliographiques	181

Annexes de la thèse :

Annexe A : Continuation des profils chimiques de la carotte de glace A de l'Illimani de 50 à 100 mètres	
Annexe B : Données pluviométriques des années 2000-2001, 2001-2002 et 2002-2003 à Plataforma Zongo	
Annexe C : Profils de concentration le long des puits de neige profonds sur l'Illimani	
Annexe D : Composition chimique de la neige de surface	
Annexe E : Composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo	
Annexe F : Récit d'un séjour sur l'Illimani	

Liste des figures et des tableaux

Introduction

Identifiant	Titre	Page
Fig. d'intro.	Transfert de l'information illustré pour le cas des carottes de glace	2

Partie I

Fig. I.1	Etat de l'océan et de l'atmosphère au dessus de l'océan Pacifique tropical dans les deux configurations extrêmes de ENSO	4
Tab. I.1	Comparaison de deux configurations extrêmes de ENSO	5
Fig. I.2	Années El Niño et La Niña d'après les Sea Surface Temperature Anomalies dans la zone Niño3-4 depuis 1950	5
Fig. I.3	Sites andins carottés	7
Fig. I.4	L'Illimani, 6450 m, vue générale depuis le Nord-Est, et tente de carottage à 6340 m	8
Fig. I.5	Schéma général de découpe de la carotte de glace A de l'Illimani	8
Fig. I.6	Profil chimique de Ca^{2+} de 0 à 50 mètres et datation de la carotte A de l'Illimani	9
Tab. I.2	Origines possibles des principaux ions présents dans la neige	11
Tab. I.3	Ordre de grandeur des concentrations ioniques en ng g^{-1} dans la carotte de glace de l'Illimani	12
Fig. I.7	Pénitents sur le Huayna Potosi, Bolivie et l'Ampato, Pérou	13
Fig. I.8	Schéma de l'archivage glaciaire sur un glacier tropical	14
Fig. I.9	Dispositif expérimental mis en place ou utilisé au cours de cette thèse	18
Fig. I.10	Carte physique de la Bolivie	19
Fig. I.11	Précipitations mensuelles et origines des vents à $P=500$ hPa en saison humide et saison sèche autour de l'Altiplano	20
Fig. I.12	Représentation schématique de la circulation des masses d'air au dessus des Andes centrales sur une coupe longitudinale de l'Altiplano	21
Fig. I.13	Coupe des Andes tropicales et sources potentielles de gaz ou d'aérosols	22

Partie II

Tab. II.1	Données météorologiques utilisées sur le site de Plataforma Zongo	25
Fig. II.1	Calcul de la vitesse et de l'origine du vent d'après les composantes zonales U et méridiennes V issues des réanalyses NCEP	27
Fig. II.2	Exemple de rétrotrajectoires à 5 jours obtenues par le modèle Hysplit	

	et mesure de la position des masses d'air à 3 jours	28
Fig. II.3	De Nido de Condores au campement haut par la face Ouest de l'Illimani	29
Tab. II.2	Nature du dispositif météorologique lors des différentes missions sur l'Illimani	29
Fig. II.4	La SAMA en marche en mai 2002	31
Tab. II.3	Liste des appareils équipant la SAMA	31
Fig. II.5	Etat de la SAMA retrouvée en octobre 2002	31
Tab. II.3	Bilan des prélèvements effectués au cours des différentes missions sur l'Illimani	33
Fig. II.6	Chronologie des missions et accumulation nette mesurée entre elles par les balises	34
Fig. II.7	Vue aérienne du site expérimental par le versant NE et disposition de mai 2002	34
Fig. II.8	Prélèvement de neige pour l'analyse chimique sur un puits peu profond en mai 2001	35
Tab. II.4	Caractéristiques des différents puits profonds creusés	37
Fig. II.9	Prélèvement chimie- isotope du premier centimètre de surface en mai 2002	37
Tab. II.5	Caractéristiques des prélèvements de neige de surface	38
Fig. II.10	Site de Plataforma Zongo des prélèvements d'aérosols	39
Fig. II.11	Variations saisonnières du volume du lac de barrage de Plataforma Zongo	39
Tab. II.6	Caractéristiques des prélèvements d'aérosols	40
Fig. II.12	Intérieur de la cabane de prélèvement d'aérosols	41
Fig. II.13	Dispositif de prélèvements d'aérosols	41
Fig. II.14	Trajectoire des particules au voisinage de l'entonnoir de prélèvement	42
Tab. II.7	Efficacité de collection dans le tube équivalent selon la taille des particules et la vitesse du vent	42
Tab. II.8	Problèmes rencontrés lors des prélèvements d'aérosols et solutions	43
Fig. II.15	Changement des porte-filtres sur le toit de la cabane	44
Fig. II.16	Transfert des filtres dans les Schotts sous la hotte à l'INLASA et dans la cabane à Plataforma Zongo	46
Tab. II.9	Changements de protocoles de prélèvements d'aérosols	46
Fig. II.17	Fonctionnement de la chromatographie ionique	47
Tab. II.10	Conditions de chromatographie ionique utilisées	48
Fig. II.18	Le DX500 Anions au moment de l'injection d'un échantillon	48
Tab. II.11	Préparation et concentrations des solutions étalons SE	50
Tab. II.12	Gammes de calibration typiquement utilisées	50
Fig. II.19	Exemples de calibration pour SO_4^{2-} et NH_4^+	50
Fig. II.20	Spectre chromatographique Anions obtenu avec le DX4000i : vue générale et grossissement sur les premiers pics	51
Fig. II.21	Spectre chromatographique Cations obtenu avec le DX4500i	51
Tab. II.13	Caractéristiques des ions analysés sur DX4000i et DX4500i	52

Partie III

Tab. III1.1	Objectifs des données météorologiques	55
Fig. III1.1	Droite d'inter-calibration du pluviomètre de la COBEE et du Géonor	56
Fig. III1.2	Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2000-2001	57
Fig. III1.3	Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2001-2002	57
Fig. III1.4	Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2002-2003	58
Fig. III1.5	Dénombrement statistique des précipitations à Plataforma Zongo de 1971 à 2003	59
Tab. III1.2	Précipitations saisonnières et nombre de jours secs à Plataforma Zongo	59
Fig. III1.6	Suivi des moyennes journalières des variables météorologiques mesurées à Plataforma Zongo de mai 2002 à juillet 2003	60-61
Fig. III1.7	Vitesses et origines du vent réanalysées à la position de Plataforma Zongo sur la période d'étude	62
Fig. III1.8	Origine des masses d'air d'après les rétrotrajectoires calculées à 3 jours sur la période d'étude	63
Tab. III1.3	Moyennes comparées des variables météorologiques	64
Tab. III1.4	Moyennes comparées des termes du bilan énergétique	64
Fig. III1.9	Sublimation cumulée pendant les deux périodes sur l'Illimani	65
Fig. III1.10	Cycle diurne moyen des différents termes du bilan énergétique	66
Tab. III2.1	Objectifs des différents puits profonds creusés	68
Fig. III2.1	Datation provisoire des puits de mai 2002 et juillet 2003 par les mesures de balises et la stratigraphie	69
Fig. III2.2	Profils de Ca^{2+} pour les 4 puits profonds, en profondeur de neige et positionnés par les émergences des balises	70
Fig. III2.3	Profils de densité des différents puits	71
Fig. III2.4	Profils de Ca^{2+} des 4 puits profonds calés, et tenant compte de la compaction	72
Tab. III2.2	Accumulations nettes mesurées sur l'Illimani	73
Tab. III2.3	Valeurs moyennes, écart-types, minima, médianes et maxima des concentrations ioniques dans la neige des puits profonds de l'Illimani	75
Fig. III2.5	Composition ionique moyenne en $\mu\text{Eq l}^{-1}$ de la neige des puits profonds	76
Tab. III2.4	Quantités ioniques déposées par saison et par puits	77
Fig. III2.6	Comparaison des quantités ioniques déposées par saison en 2002-2003 et 2001-2002	77
Tab. III3.1	Objectifs des prélèvements de neige de surface sur l'Illimani	79
Tab. III3.2	Caractéristiques de la neige des puits peu profonds prélevée en mai 2001	80
Tab. III3.3	Ordre de grandeur des concentrations de surface en mai 2001	81
Fig. III3.1	Résumé des profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal en mai 2001	81
Fig. III3.2	Evolution temporelle des espèces majoritaires sur le site principal en mai 2001	82

Tab. III3.4	Calcul des barres d'erreur des concentrations en mai 2001	83
Fig. III3.3	Evolution temporelle des concentrations dans le 1er cm de surface	83-84
Tab. III3.5	Vitesses de l'évolution chimique de la neige du 1 ^{er} centimètre en mai 2001	84
Tab. III3.6	Concentrations de la neige typique de mai 2001 et de son devenir dans le puits de février 2002	86
Tab. III3.7	Caractéristiques des précipitations prélevées en février 2002	87
Tab. III3.8	Concentrations moyennes, écart-types, minima, médianes et maxima des précipitations fraîches de février 2002	88
Fig. III3.4	Relevés de terrain de brouillard et de précipitations et vent mesuré par la SAMA sur l'Illimani en mai 2002	90
Fig. III3.5	Conditions météorologiques en mai 2002	90
Fig. III3.6	Stratigraphie et recalage des puits de prélèvement de mai 2002 entre eux	91
Tab. III3.9	Calcul des barres d'erreur des concentrations en mai 2002	92
Tab. III3.10	Concentrations caractéristiques de la neige de surface en mai 2002	93
Fig. III3.7	Ordre de grandeur des concentrations dans les précipitations du 6-7 mai 2002	93
Tab. III3.11	Concentrations des « prélèvements » de « givre »	95
Tab. III3.12	Concentrations de la neige du puits P(8) de juin 2002	97
Tab. III4.1	Objectifs des prélèvements d'aérosols	101
Tab. III4.2	Valeurs des blancs et pourcentages de validité des échantillons	104
Tab. III4.3	Base de données des concentrations ioniques dans les aérosols de Plataforma Zongo	104
Tab. III4.4	Valeurs des blancs des autres espèces mesurées et pourcentages de validité des échantillons	105
Tab. III4.5	Base de données des concentrations des autres espèces mesurées dans les aérosols de Plataforma Zongo	105
Fig. III4.1	Répartition des ions dans les aérosols de Plataforma Zongo	106
Fig. III4.2	Ions en excès des événements extrêmes	107
Fig. III4.3	Evolutions simultanées des concentrations de SO_4^{2-} et NH_4^+	109
Fig. III4.4	Corrélation entre SO_4^{2-} et NH_4^+ dans les aérosols de Plataforma Zongo	109
Tab. III4.6	Comparaison des protocoles de prélèvements d'aérosols avec ceux de Chacaltaya.	110
Tab. III4.7	Comparaison des concentrations moyennes avec celles de Chacaltaya	111

Partie IV

Tab. IV.1	Comparaison des précipitations à Plataforma Zongo et des accumulations brutes sur l'Illimani	114
Fig. IV.1	« Ligne théorique de la sublimation » en mai 2001 sur l'Illimani	115
Fig. IV.2	Evolution mesurée de l'enrichissement des espèces chimiques en surface par rapport à l'évolution théorique des concentrations sous l'effet de la sublimation	116
Tab. IV.2	Espèces significativement affectées par la sublimation sur l'Illimani	

	et ailleurs	118
Fig. IV.3	Calcul théorique de la contribution de la sublimation au pic moyen de saison sèche	119
Fig. IV.4	Importance relative de la sublimation dans la formation du pic moyen de saison sèche	119
Fig. IV.5	Profils chimiques mesuré et corrigé de la sublimation pour NO_3^- et NH_4^+	120-121
Tab. IV.3	Concentrations saisonnières et rapports de saisonnalité corrigés de la sublimation d'après les mesures des puits profonds	121
Fig. IV.6	Conservation des quantités ioniques déposées en 2001-2002 de février 2002 à octobre 2002	123
Tab. IV.4	Espèces non conservatives sur l'Illimani et ailleurs	124
Fig. IV.7	Méthode d'identification des saisons perturbées par le vent	126
Fig. IV.8	Profil chimique d'une année hypothétiquement ventée dans la carotte de glace	127
Tab. IV.5	Caractéristiques des phénomènes post-dépôt sur l'Illimani	128
Fig. IV.9	Pourcentages saisonniers des différents ions en 2001-2002 dans les puits profonds	128
Fig. IV.10	Transposition des précipitations de Plataforma Zongo aux accumulations brutes sur l'Illimani	130
Fig. IV.11	« Profil du régime des précipitations » des années 2000 à 2003 à Plataforma Zongo	131
Fig. IV.12	« Profil du régime de précipitation » équivalent dans la neige de l'Illimani	131
Fig. IV.13	Confrontation du « profil du régime de précipitations » équivalent sur l'Illimani avec les profils chimiques lissés de SO_4^{2-}	132
Fig. IV.14	Composition chimique des précipitations fraîches échantillonnées	133
Fig. IV.15	Composition chimique du dépôt humide « pur » de saison humide	134
Fig. IV.16	Composition chimique du dépôt humide « résiduel » de saison sèche	135
Fig. IV.17	« Méthode des jours secs » pour les espèces majoritaires	136
Fig. IV.18	Méthode des jours secs pour les cations minéraux	137
Fig. IV.19	Composition chimique moyenne du dépôt sec « pur »	138
Tab. IV.6	Espèces sujettes au dépôt sec sur l'Illimani et ailleurs	138
Tab. IV.7	Estimations des flux et vitesses de dépôt sec sur le glacier	139
Fig. IV.20	Simulation des profils chimiques de Na^+ et Ca^{2+}	140
Tab. IV.8	Caractéristiques des phénomènes de dépôt des espèces chimiques sur l'Illimani	141
Fig. IV.21	Camemberts saisonniers de répartition ionique des aérosols	142
Tab. IV.9	Matrice de corrélation des données aérosols Plataforma Zongo de saison sèche	143
Tab. IV.10	Analyse factorielle des données aérosols Plataforma Zongo de saison sèche	144
Fig. IV.22	Evolution des facteurs aérosols SS1 à SS4 au cours du temps	144
Tab. IV.11	Matrice de corrélation des données aérosols Plataforma Zongo de saison humide	145
Tab. IV.12	Analyse factorielle des données aérosols Plataforma Zongo de saison humide	146

Fig. IV.23	Evolution des facteurs aérosol SH1 à SH3 au cours du temps	146
Fig. IV.24	Pollution atmosphérique au dessus de La Paz après la célébration de San Juan 2004	148
Fig. IV.25	Répartition spatiale des feux de forêts au Brésil pour la période Juin-Novembre 2002	149
Fig. IV.26	Distribution temporelle des feux de forêts en Bolivie et dans les états frontaliers du Brésil sur les 3 dernières années	150
Fig. IV.27	Comparaison du facteur aérosol SS1 et des feux dans l'état de Rondônia	150
Fig. IV.28	Rétrotrajectoires du 28/9/02, du 3/10/02 et de toute la période du 14/8 au 21/10/02 par le modèle Hysplit	151
Fig. IV.29	Concentrations de Na^+ et Cl^- dans les aérosols de Plataforma Zongo	152
Fig. IV.30	Rétrotrajectoires du 31/8/02, 22/9/02 et 1/6/03 par le modèle Hysplit	153
Fig. IV.31	Concentrations en Ca^{2+} et bilan ionique dans les aérosols de Plataforma Zongo	153
Fig. IV.32	Humidité relative, précipitations et évolution du facteur aérosol SH1 en novembre 2002 au cours des événements CaCO_3	154
Tab. IV.13	Analyse factorielle des données aérosols et météorologiques de saison sèche	155
Tab. IV.14	Analyse factorielle des données aérosols et météorologiques de saison humide	155
Fig. IV.33	Précipitations journalières et évolution du facteur aérosol SS3 au cours de la saison sèche 2002	156
Fig. IV.34	Camemberts de répartition ionique dans la neige des puits profonds	157
Tab. IV.15	Matrice de corrélation de la composition chimique de la neige de saison sèche sur l'Illimani	157
Tab. IV.16	Analyse factorielle de la composition chimique de la neige de saison sèche sur l'Illimani	158
Tab. IV.17	Matrice de corrélation de la composition chimique de la neige de saison humide sur l'Illimani	158
Tab. IV.18	Analyse factorielle de la composition chimique de la neige de saison humide sur l'Illimani	159
Fig. IV.35	Relation entre Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la neige des puits profonds	160
Fig. IV.36	Relation entre Na^+ et Cl^- dans la neige des puits profonds	160
Fig. IV.37	Espèces corrélées au bilan ionique en saison humide	161
Fig. IV.38	Relations entre NH_4^+ et différents anions potentiellement associés dans la neige des puits profonds	162
Fig. IV.39	Comparaison des concentrations moyennes dans la neige de l'Illimani et dans les aérosols de Plataforma Zongo en saison sèche et en saison humide	164
Fig. IV.40	Rapports de saisonnalité chimique Saison Sèche / Saison Humide pour l'année 2002-2003	166
Fig. IV.41	Comparaison des enregistrements détaillés de SO_4^{2-} dans l'aérosol et dans la neige sur la période de recouvrement des prélèvements	168
Tab. IV.19	Rapports des concentrations de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ à celles de différents ions avant, pendant et après les fêtes de San Juan 2002 et 2003, dans les aérosols de Plataforma Zongo et dans la neige de surface de l'Illimani	170

Fig. IV.42	Lien entre $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans l'aérosol à Plataforma Zongo et les feux de biomasse	171
Fig. IV.43	Lien entre $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans la neige de l'Illimani et les feux de biomasse	171
Tab. IV.20	Bilan des spéciations chimiques supposées	172
Tab. IV.21	Sources attendues et réellement exprimées	173

Conclusions et perspectives

Tab. concl. 1	Causes de la saisonnalité observée dans la neige de l'Illimani	175
Fig. concl. 1	Formation du signal saisonnier sur le Cerro Tapado	177
Fig. concl. 2	Formation du signal saisonnier sur l'Illimani en 2001 et 2002	177
Tab. concl. 2	Comportement des espèces chimiques solubles sur le site	178

Introduction

Par les émissions de polluants, le changement climatique et la pression anthropique sur les écosystèmes, les activités de l'homme ont un impact de plus en plus grand sur l'environnement. D'après Crutzen (2002) nous serions entrés dans une nouvelle ère, l'« anthropocène ». Localement, les changements de la composition chimique de l'atmosphère se traduisent par des phénomènes comme les « smog » de pollution, les pluies acides ou le « trou » de la couche d'ozone stratosphérique (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Face à ce bilan alarmant (Berger, 2000 ; IPCC, 2001), les études sur les climats et les environnements anciens permettent de mieux documenter la variabilité du système climatique naturel. Les carottes de glace sont l'un des moyens utilisés pour documenter le passé à l'échelle des derniers millénaires.

Si la glaciologie est née sur les glaciers de montagne avec les premiers alpinistes du XVIIIème siècle et les explorateurs de l'Amérique du Sud (Lliboutry, 1964, 1965), c'est aux pôles que cette discipline a révélé son immense potentiel scientifique comme témoin des modifications climatiques et environnementales (Lorius et al., 1989), en particulier grâce au LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement) du CNRS. Il était normal qu'un jour ou l'autre, la glaciologie retourne à ses origines sud-américaines. Dans les années 1990, l'ORSTOM (devenu par la suite IRD, Institut de Recherche pour le Développement) s'est implanté dans les Andes tropicales et a lancé des programmes de recherche en hydrologie et glaciologie intitulés NGT (Neiges et Glaciers Tropicaux) puis GREAT ICE (Glaciers et Ressources en Eau dans les Andes Tropicales : Indicateurs Climatiques et Environnementaux). L'une des réalisations importantes de ce projet a été le carottage de 1999 au glacier de l'Illimani (Bolivie), à 6340 m d'altitude, en collaboration avec le PSI (Paul Scherrer Institute).

Cette thèse s'est déroulée au sein du LGGE avec le soutien logistique de l'IRD-Bolivie et le financement de l'ACI (Action Concertée Incitative) Jeunes Chercheurs de P. Wagnon : « Un bilan énergétique précis à la surface des glaciers pour une meilleure interprétation des carottes de glace » (Wagnon, 2001). Ce projet rassemble des physiciens de l'atmosphère et des « glaciochimistes ». L'interprétation des carottes de glace de l'Illimani n'est pas l'objectif essentiel de cette thèse. Son originalité est de s'intéresser, du point de vue de la chimie des ions majeurs, aux processus d'archivage glaciaire ayant lieu sur ce site tropical de très haute altitude. Formé par l'accumulation de couches de neige, le glacier va en effet archiver des aérosols et des gaz présents dans l'atmosphère au moment de la précipitation neigeuse (au moment de la transformation névé-glace pour les gaz permanents). A chaque étape de son transfert vers la glace, cette information atmosphérique est susceptible de se trouver modifiée (fig. d'introduction). Dans la zone tropicale et en particulier sur l'Illimani, la forte saisonnalité des précipitations, la sublimation et le fonctionnement « exotique » des glaciers tropicaux donnent lieu à des phénomènes de dépôt de la neige et de processus post-dépôt bien particuliers.

Information initiale :
environnement, climat

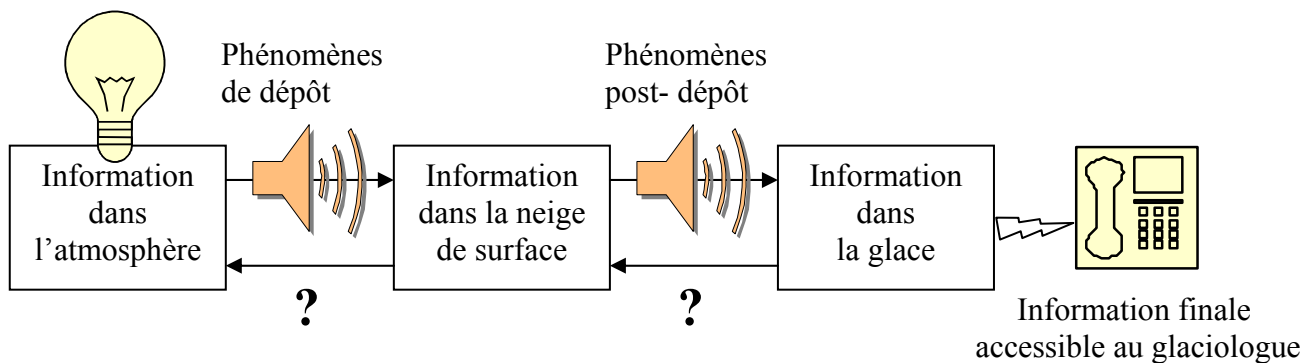


Figure d'introduction : Transfert de l'information illustré pour le cas des carottes de glace
L'information gravée dans les carottes de glace n'est pas l'enregistrement direct des événements réels survenus dans l'atmosphère. Cette histoire est passée par des intermédiaires (phénomènes de dépôt et phénomènes post-dépôt) qui l'ont racontée à leur manière. Pour remonter à l'information initiale, il faut décrypter le message en évaluant ce qui a pu être omis ou exagéré.

Le but de cette thèse est donc l'étude des phénomènes de dépôt et post-dépôt de la neige sur l'Illimani en vue de l'interprétation de ses carottes de glace. Bien que nous en ayons poursuivi le travail d'analyses de chimie de 50 à 100 mètres sur 960 échantillons de glace, les profils obtenus ne seront présentés qu'en annexe A, sans être explicitement discutés.

Nous exposerons ce travail en quatre parties :

- Le chapitre I pose la problématique des études paléo-climatiques et paléo-environnementales en zone tropicale et présente les carottes de glace andines, en particulier celles de l'Illimani. Ce sera l'occasion de préciser les particularités des glaciers tropicaux qui limitent leurs interprétations. Dans ce contexte, notre étude vise à étudier les phénomènes de dépôt sur le glacier de l'Illimani ainsi que les phénomènes survenant après le dépôt. A la fin de ce chapitre, on posera les questions auxquelles on veut répondre.
- Le chapitre II décrit les protocoles et les méthodes expérimentales utilisés. Au cours de cette thèse, nous avons suivi une démarche expérimentale complète avec l'acquisition de données météorologiques sur le terrain, des prélèvements d'échantillons et leur analyse en salle blanche au laboratoire. L'annexe F raconte les expériences de terrain lors d'un séjour de 12 jours sur l'Illimani, dans des conditions de travail pas toujours faciles. La préparation des missions de terrain, et la mise en place d'un dispositif permanent de collecte d'aérosols ont été un investissement important en terme de temps. Au total, 930 échantillons de neige et 311 filtres d'aérosols ont été prélevés et analysés par chromatographie ionique.
- Le chapitre III présente les objectifs et les résultats de chaque type de données. Dans le but de ne pas surcharger le texte, les tableaux de valeurs et les profils chimiques complets de tous les ions mesurés, pour les différents prélèvements, neige et aérosols sont reportés en annexe B, C, D et E. Certaines figures clés sont rappelées dans le corps du manuscrit mais il est conseillé au lecteur de garder le livre des annexes toujours ouvert.
- Le chapitre IV est une synthèse. Il rassemble les résultats exposés dans le chapitre précédent et les discute en lien les uns avec les autres. Il tente de répondre aux questions posées au début et en pose de nouvelles.

Chapitre I : Etudier les phénomènes de dépôt et post-dépôt de la neige pour mieux interpréter les enregistrements glaciologiques

I.1- Introduction des recherches environnementales en zone tropicale

L'astronome voit dans les tropiques la région de la terre où le Soleil passe deux fois par an au zénith. En effet, compte tenu de l'inclinaison de la Terre, la zone située entre les tropiques du Cancer (23° 26' N) et du Capricorne (23° 26' S) est une zone où le Soleil n'est au zénith que le jour du solstice. D'autres définitions de la zone tropicale existent pour les climatologues, basées sur ses caractéristiques thermiques ou atmosphériques (voir par exemple la discussion faite par *Wagnon, 1999*). Dans ce paragraphe, nous allons voir l'importance de la zone tropicale et son rôle dans la dynamique globale, ce qui justifie qu'on s'y intéresse dans cette étude.

I.1.1- Peuplement et intérêt économique

Si la zone tropicale ne représente que 40% de la surface totale de la planète, elle regroupe par contre les deux tiers de sa population. C'est une zone actuellement soumise à l'explosion démographique et au développement économique. Dans ces régions fragiles, l'évolution du climat peut avoir des répercussions drastiques sur le cycle hydrologique, les rendements agricoles et la pêche. Dans les Andes en particulier, les glaciers, en rapide évolution (*Franco et al., 1997*), constituent une ressource en eau et en énergie hydro-électrique importante. Leur évolution conditionne l'avenir des pays de la région. Le terme de « glaciers tropicaux » peut apparaître paradoxal et un peu exotique. Avec leur $2.5 \cdot 10^3 \text{ km}^2$, (*Kaser et al., 1996*), ces glaciers ne représentent que 0,16 % de la surface totale englacée du globe et 5 % de la glace continentale. A elles seules les Andes représentent 99 % des glaciers tropicaux dont la majeure partie se trouve au Pérou (70%) et en Bolivie (20%) (*Franco et al., 1997*). En Bolivie, des compagnies comme la COBEE (Compania Boliviana de Energia Electrica) et Aguas del Illimani gèrent les ressources locales. L'implantation de l'IRD dans ces régions a aussi pour objectif de former des scientifiques locaux et des responsables capables de peser sur les politiques environnementales à l'échelle internationale.

I.1.2- Rôle de l'océan et l'atmosphère tropicaux

- Rôle moteur du climat

Les scientifiques ont mis en évidence au cours du Quaternaire des grands cycles glaciaires- interglaciaires naturels et des changements climatiques abrupts (*Alley et al., 2003*). Parmi les mécanismes déclencheurs reconnus, de légères modifications des paramètres orbitaux de la Terre décrite par la théorie de Milankovitch (*Berger, 1994*) peuvent jouer sur l'insolation et induire des changements climatiques. Les enregistrements d'un pôle à l'autre montrent que les variations climatiques sont parfois asynchrones, décalées (*Blunier and Brook, 2001*). La zone tropicale, de par sa position à cheval sur deux hémisphères, permet de

documenter les couplages Nord- Sud. Dans le but de comprendre le système climatique et connaître sa variabilité naturelle, le recueil de données paléo-climatologiques le long des transects pôle-équateur-pôle est l'un des projets de l'IGBP (International Geosphere Biosphere Program) (*Alverson et al., 2003*).

Les études paléo-climatiques récentes donnent de plus en plus de poids à la zone tropicale comme moteur du climat à l'échelle du globe. Les Andes Tropicales semblent avoir anticipé le réchauffement à la transition glaciaire- interglaciaire (*Seltzer et al., 2002*), l'océan Pacifique tropical se serait réchauffé 2000 à 3000 ans avant que les étendues de glace continentales de l'hémisphère Nord ne se mettent à fondre, comme le suggère une carotte sédimentaire prélevée en Indonésie (*Visser et al., 2003*). Les changements climatiques rapides observés au cours de l'Holocène comme les événements Heinrich ou Dansgaard-Oeschger sont classiquement attribués à des arrivées massives d'eau douce dans l'Atlantique Nord modifiant la THC (Thermo-Haline Circulation) (*voir Rahmstorf, 1998* pour une revue) mais l'hypothèse d'une origine tropicale reste envisagée (*Broecker, 2003*). C'est en effet dans la zone tropicale que le maximum d'énergie solaire est capté. La circulation atmosphérique et océanique se charge de redistribuer cette chaleur excédentaire en direction des moyennes et hautes latitudes qui sont déficitaires. Au niveau de l'équateur thermique (maximum d'insolation), se développe une cheminée d'ascendance de l'air. Les basses pressions induites entraînent une convergence intertropicale (ITCZ ou Inter Tropical Convergence Zone) qui est à l'origine des deux immenses cellules de convection de Hadley. A l'échelle globale, la dynamique de l'ITCZ contrôle une partie des échanges de matière et d'énergie.

- Phénomènes ENSO

Des échanges Est-Ouest ont aussi lieu par les alizés dont la force régle, en particulier, le phénomène ENSO (El Niño Southern Oscillation), qui prend son origine au dessus du Pacifique tropical puis se répercute dans d'autres régions du monde grâce à des téléconnexions. Cette oscillation aperiodique se produit tous les 2 à 7 ans et se manifeste en général pendant l'été austral, entre décembre et février. Elle comprend deux situations extrêmes, El Niño et La Niña (tab. I.1 et fig. I.1).

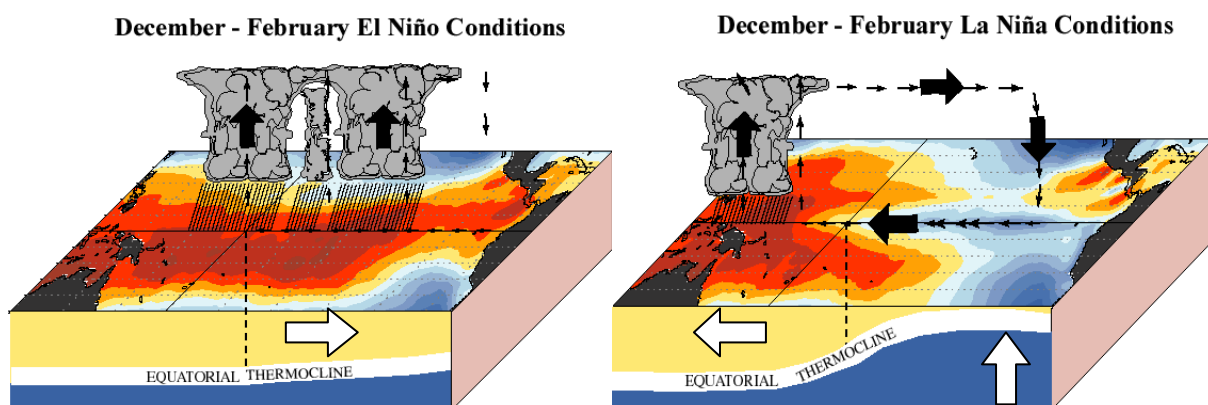


Figure I.1 : Etat de l'océan et de l'atmosphère au dessus de l'océan Pacifique tropical dans les deux configurations extrêmes de ENSO (d'après *CPC Web Team, 2003*)

En rouge= eaux chaudes ; en bleu= eaux froides, flèches noires= circulation atmosphérique, flèches blanches= circulation océanique.

Tableau I.1 : Comparaison de deux configurations extrêmes de ENSO

	Conditions El Niño	Conditions La Niña
Alizés	Affaiblis	Renforcés
Thermocline	Faiblement inclinée	Inclinée vers l'Ouest
Up-welling côtier	Bloqué	Activé
Précipitations	Equateur, Nord Pérou	Indonésie
SOI	Faible	Elevé
SSTA	Positif	Négatif

Les indices SOI (Southern Oscillation Index = différence de pression entre Darwin, Australie et Tahiti, Pacifique central) et les différentes SSTA (Sea Surface Temperature Anomalies) permettent de suivre le développement du phénomène et sa force (fig. I.2). La fréquence, l'intensité et la persistance des phases chaudes d'ENSO s'est fortement accrue depuis 30 ans par rapport au siècle dernier (*IPCC, 2001*). Ses mécanismes régulateurs ne sont pas bien compris (*Neelin and Latif, 1998*), comme le prouve le manque de prédictibilité par les modèles (*Kerr, 2003*). Les ethnies Aymara et Quechua des Andes centrales, il y a plus de 400 ans, se basaient sur la visibilité apparente des étoiles de la constellation des Pléiades au mois de juin, pour choisir la date de plantation des patates et éviter les pertes dues à une sécheresse pendant les mois de pluie (*Orlove et al., 2000*).

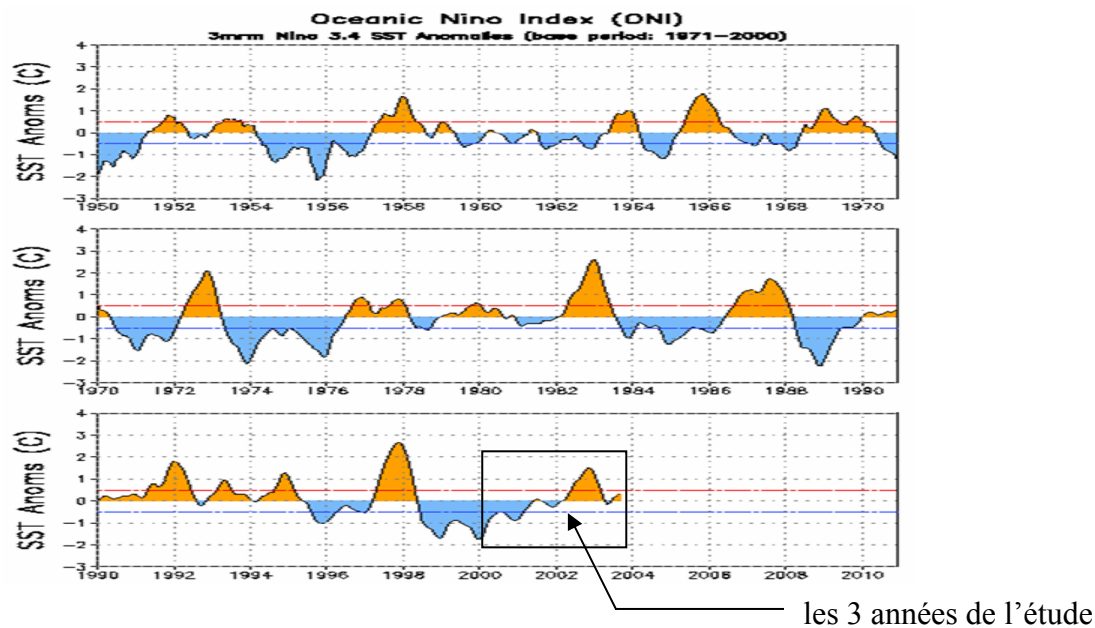


Figure I.2 : Années El Niño (positif, en orange) et La Niña (négatif, en bleu) d'après les Sea Surface Temperature Anomalies dans la zone Niño3-4 depuis 1950 (*CPC Web Team, 2003*).

I.1.3- Importance de la végétation tropicale

L'occupation des sols dans la zone tropicale se décline en déserts, savanes et forêts. Chacun de ces biomes va être une source plus ou moins importante d'aérosols (*Prospero et al., 2002*) : des aérosols continentaux primaires pour les zones désertiques et des aérosols biogéniques secondaires pour les zones recouvertes de végétation. En raison de leur effet

climatique direct par rétro-diffusion de la lumière et indirect via la formation de nuages (*Bergin, 2000 ; Penner et al., 2001*), les aérosols jouent un rôle important dans le système climatique. En ce qui concerne la chimie atmosphérique, la forte intensité des radiations solaires dans les basses latitudes favorise la formation de radicaux hydroxyles. Ces derniers, fortement réactifs, sont responsables de l'épuration de l'atmosphère en déclenchant l'oxydation des composés chimiques atmosphériques (*Crutzen, 1994*).

Ces régions subissent une pression anthropique croissante. Dans la dernière décade, plus de 16 millions d'hectares de forêt en moyenne ont disparu chaque année dont plus de 90 % dans la zone tropicale (*FAO, 2001*). Les feux de biomasse sont une source majeure de particules dans l'atmosphère ayant un impact direct sur la chimie atmosphérique et les cycles biogéochimiques (*Crutzen and Andreae, 1990*). La mise à nu des sols a pour conséquences un albédo de surface plus important, des capacités d'évapo-transpiration et une rugosité réduites, ce qui peut entraîner selon certains modèles, un réchauffement et un assèchement local (*Brovkin, 2002*). De nombreux auteurs ont estimé la nature et la quantité de gaz trace (CO_2 , CO, hydrocarbures volatiles, espèces azotées et sulfurées) et particules de suie (« Black Carbon ») émis par les feux de biomasse selon la végétation brûlée et le type de combustion (*Delmas, 1994 ; Andreae and Merlet, 2001*). Pendant ces événements, les émissions de gaz et de particules au dessus des valeurs naturelles contribuent à la formation d'ozone troposphérique, avec comme corollaire une modification possible de la capacité oxydante de l'atmosphère (*Longo et al., 1999 ; Jöckel et al., 2003*). L'augmentation des aérosols servant de noyaux de condensation, entraîne la diminution du rayon moyen des gouttelettes. Les nuages formés dans ces conditions ont donc une durée de vie plus longue, ce qui est susceptible de modifier le cycle hydrologique local (*Andreae et al., 2004*). En Amérique du Sud, la forêt amazonienne fait l'objet de nombreux programmes de recherche sur son évolution actuelle : LBA (Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia), SCAR-B (Smoke, Clouds and Radiation- Brazil), ABLE (Amazon Boundary Layer Experiments), D2W (« Dry-to-Wet »).

I.2- Les carottes de glace andines et leur interprétation

La prévision des changements futurs du climat et de l'environnement passe par la compréhension de leurs variations naturelles dans le passé. Plusieurs types d'archives tropicales sont disponibles et fournissent des informations complémentaires selon leur résolution spatiale et temporelle: sédiments océaniques (*Visser et al., 2003*), coraux (*Tudhope et al., 2001*), sédiments lacustres, diatomées (*Sylvestre et al., 1999*), pollens (*Colinvaux et al., 1996 ; Van't Veer et al., 2000*), dendrochronologie (*Esper et al., 2002*) et carottes de glace. Depuis les années 1970, l'intérêt des glaciologues se porte surtout sur les régions polaires (*Lorius et al., 1989*). Parmi les glaciers de moyenne et basses latitude, dits « alpins » (*Wagenbach, 1989*), nous nous focaliserons sur les Andes (*Thompson et al., 2000a*). Dans ce paragraphe, nous dressons une vue d'ensemble des carottes andines et de leurs principaux résultats, en insistant plus particulièrement sur celles de l'Illimani. Certaines difficultés dans leur interprétation proviennent de la méconnaissance des phénomènes de dépôt et post-dépôt sur un glacier tropical, que cette thèse va explorer.

I.2.1- Historique des carottages andins

- Localisation

Les travaux prospectifs du Byrd Polar Research, Ohio State University (*Thompson et al., 1984a*) et le forage pionnier du Quelccaya au Pérou (*Thompson et al., 1985, 1986*) ont remis en avant les glaciers continentaux d'altitude des Andes. Les sites carottés doivent répondre à un certain nombre de critères : être suffisamment hauts pour avoir une température inférieure à 0°C toute l'année, être assez plat pour limiter l'écoulement du glacier et posséder un signal saisonnier net. Ainsi en 1993, deux carottes de glace ont été extraites du col du Huascarán au Pérou pour être découpées sur place (*Thompson et al., 1995*). En 1997, une carotte courte et une carotte profonde atteignant le fond rocheux du Sajama, dans les Andes boliviennes occidentales, sont pour la première fois ramenées intactes au laboratoire sans rupture de la chaîne du froid (*Thompson et al., 1998*). En 1999, la collaboration de l'IRD et de l'équipe suisse du PSI (Paul Scherrer Institute) aboutit au carottage de l'Illimani, en Bolivie (fig. I.4). La même année, le Cerro Tapado était carotté au Chili (*Ginot et al., 2001*), puis le Chimborazo en Equateur en 2000 (*Schotterer et al., 2003*), de nouveau le Quelccaya et enfin le Coropuna en 2003 (voir <http://www.mpl.ird.fr/hydrologie/greatice/PagesGREATICE/>). Les glaciers carottés s'étendent du Nord au Sud des Andes, dans des régions climatologiquement contrastées et soumises à des influences variées (fig. I.3).



1983 : Quelccaya, Pérou, 5670 m

1993 : Huascarán, Pérou, 6048 m

1997 : Sajama, Bolivie, 6540 m

1999 : Cerro Tapado, Chili, 5500 m

1999 : Illimani, Bolivie, 6340 m

2000 : Chimborazo, Equateur, 6270 m

2003 : Coropuna, Pérou, 6100 m

2003 : Coropuna, Pérou, 6377 m

2003 : Quelccaya, Pérou, 5670 m

(l'altitude donnée est celle où a eu lieu le carottage)

Figure I.3 : Sites andins carottés (Université de Berne: P. Ginot, communication personnelle)

- Gros plan sur le carottage Illimani

Le carottier employé sur l'Illimani de type FELICS procurait des carottes de glace de 0,9 m de long et de 7,8 cm de diamètre (*Ginot et al., 2002b*). Les deux carottes extraites ont atteint le fond rocheux respectivement à 136,7 m : carotte A (IRD- LGGE) et 138,7 m :

carotte B (PSI- Université de Berne). Le lieu précis du carottage est un plateau entre les deux sommets principaux situé à 6340 m (16°39' S ; 67°47' W). La température mesurée à -7 °C à 10 m de profondeur dans le névé (*Ginot et al., 2002a*) et -8,4 °C au bed rock (*Zweifel, 2000*) prouve qu'il s'agit bien d'un glacier froid.



Figure I.4 : L'Illimani, 6450 m, vue générale depuis le Nord-Est, et tente de carottage à 6340 m (photos de B. Pouyaud, 1999)

Les carottes ont été ramenées au laboratoire pour y être découpées. Jusqu'alors, la plupart des analyses de neige et de glace concernaient essentiellement les isotopes stables de l'eau, les poussières et les ions majeurs comme Na^+ , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} (*Lyons et al., 1991*). Les carottes de l'Illimani ont fait l'objet d'un programme d'étude complet (fig. I.5). En ce qui concerne la carotte A, seule la partie supérieure de 0 à 50 mètres ainsi que quelques sections particulières de la suite avaient été découpées et analysées en détail, au début de cette thèse. La continuation du découpage et des analyses chimiques de 50 à 100 mètres, a été une contribution importante. Cependant, bien que notre problématique tourne autour des carottes de glace de l'Illimani, leur interprétation n'est pas notre objectif direct. Les résultats complémentaires sur la carotte, reportés en annexe A, ne seront donc pas discutés.

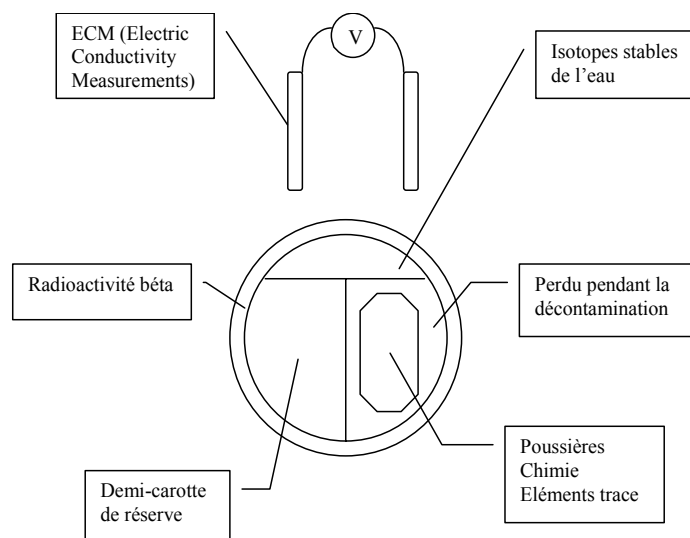


Figure I.5 : Schéma général de découpe de la carotte de glace A de l'Illimani

I.2.2- Intérêts des carottes de glace andines

- Ages et périodes recouvertes

Les carottes de glace extraites du Huascaran remontent jusqu'au dernier maximum glaciaire (*Thompson et al., 1995*). Des datations au carbone 14 sur la carotte longue du Sajama ont donné un âge maximum de 25 000 ans (*Thompson et al., 1998*). Pour l'Illimani, par comparaison avec d'autres enregistrements, les profils d'isotopes stables de l'eau et quelques mesures de $\delta^{18}O$ sur l'oxygène des bulles d'air dans les trois derniers mètres ont permis d'estimer l'âge total à 18 000 ans (*Ramirez et al., 2003*). Par rapport aux carottes polaires dont la profondeur se compte en kilomètres et l'âge atteint 420 000 ans (*Petit et al., 1999*), voire plus (âge estimé de 800 000 ans à 3100m pour le carottage EPICA en cours sur le site de Dome C- Concordia (*Schwander et al., 2003*)), ces carottes andines de 100 à 200 m de longueur, sont donc moins « vieilles ». Cependant, du fait de leur plus forte accumulation, elles offrent une meilleure résolution annuelle sur les 200 dernières années.

En particulier sur l'Illimani, une accumulation moyenne respective de 0,64 à 0,58 m w.e. (water equivalent)/ an pour les carottes A et B (*Correia et al., 2003a ; Knüsel et al., 2003b*) a été calculée pour la période récente grâce à la profondeur des pics de ^{137}Cs (*Pinglot and Pourchet, 1994*) et 3H (*Schotterer et al., 1998*) de 1964. Le signal saisonnier est bien marqué dans les profils isotopiques, de Ca^{2+} (fig. I.6) et de particules (*Simões et al., en préparation*), ce qui autorise une datation par comptage annuel. Sur la carotte A, il a été possible jusqu'en 1919 à 50 m grâce à une approche multiproxy (*Correia et al., 2003a ; De Angelis et al., 2003*, fig. I.6). Les isotopes stables donnent une date de 1747 +/- 20 à 87 m (*Ramirez et al., 2003*). L'utilisation de nouvelles techniques comme l'analyse ICP-MS en flux continu (Continuous Ice Melting) devrait permettre un comptage saisonnier plus fin sur la carotte B (*Knüsel et al., 2003a*). Des éruptions volcaniques majeures (*Simkin et al., 1981*) ont été identifiées sur la carotte A par la mesure des ions majeurs (*De Angelis et al., 2003*): celles du Pinatubo en 1991, de l'Agung en 1963 et du Tambora en 1815 à 71,5 m. La fourchette d'erreur du comptage annuel se réduit à +/- 2 ans à proximité de ces pics.

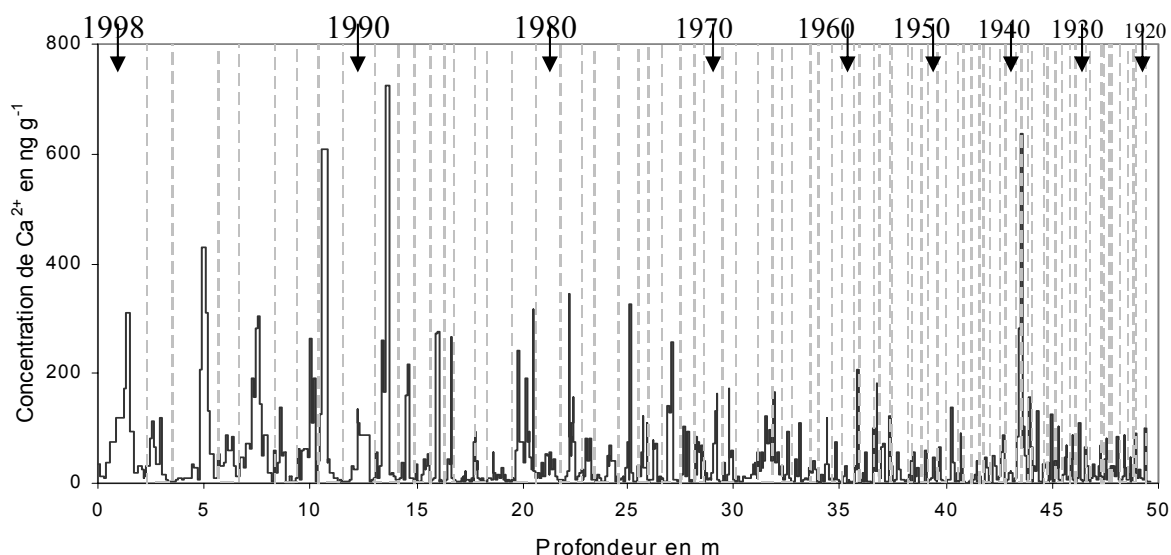


Figure I.6 : Profil chimique de Ca^{2+} de 0 à 50 mètres et datation de la carotte A de l'illimani (d'après *De Angelis et al., 2003*)

Limites des années situées au niveau des creux du profil de Ca^{2+} (saisons humides)

- Intérêt paléoclimatique des carottes andines

Les variations des isotopes stables de l'eau se sont révélées être de bons paléothermomètres dans les régions polaires (*Dansgaard, 1964*). Elles ont permis de reconnaître les différents stades glaciaires en Arctique (*GRIP, 1993*) et Antarctique où la T°C pendant le LGM (Last Glacial Maximum) vers 18-20 ka était inférieure de 8 °C (*Petit et al., 1999*). L'excès en deutérium est quant à lui un marqueur de l'origine des masses d'air (*Vimeux et al., 2001*). Le signal isotopique dans les Andes reste contesté, car il semble corrélé aux variations de température uniquement à long terme alors qu'à l'échelle annuelle il est directement influencé par l'humidité (*Grootes et al., 1989*). La bonne cohérence du signal des isotopes stables de l'eau entre Huascarán, Sajama, Illimani et Chimborazo sur les 90 dernières années a conduit à proposer l'existence d'un motif commun appelé l'Andean Isotope Index (AII) (*Hoffmann et al., 2003*). L'AII est vraisemblablement gouverné par la variabilité des précipitations d'origine amazonienne, le bassin amazonien jouant donc un rôle d'intégrateur et de lissage du signal isotopique.

Dans les années 1970, on pensait que la variation de température depuis le LGM sous les Tropiques était à peine de l'ordre de 1°C (*Kerr, 2001*). En 1993, les carottes du Huascarán, laissent penser pour la première fois qu'elle ait pu atteindre 8 à 12 °C (*Thompson et al., 1995*), bien que revu à la baisse entretemps (*Pierrehumert, 1999*). Alors que le LGM était plus sec aux pôles, la carotte de glace profonde du Sajama indique des conditions plus humides en région subtropicale (*Thompson et al., 1998*), ce qui a pu être confirmé par des études sur les paléo-niveaux des lacs du Sud de l'Altiplano bolivien (*Sylvestre et al., 1997*) et les carottes sédimentaires du Salar de Uyuni (*Baker et al., 2001*). Vers 12-14 ka, les glaciers tropicaux enregistrent un intermède froid dans la déglaciation (Deglaciation Cold Reversal (DCR), plus ou moins synchrone avec le Younger Dryas (YD) documenté dans l'hémisphère Nord (*Thompson et al., 1998*). Le Little Ice Age (LIA) bien connu en Europe a aussi eu lieu dans les Andes, enregistré dans la carotte de glace de Quelccaya (*Thompson et al., 1986*) aussi bien que dans les avancées des moraines en Bolivie (*Rabatel, en cours de thèse*). Bien documenté en particulier dans les carottes océaniques et les coraux, le phénomène ENSO présente une variabilité naturelle tout au long du Quaternaire (voir *Labeyrie et al., 2003* pour une revue). Il peut s'archiver dans les carottes de glaces sur certains sites (*Thompson et al., 1984b, 2002a ; Henderson et al., 1999*). L'hypothèse de l'archivage des événements ENSO sur l'Illimani a été proposée par Knüsel et al. (*soumis*).

- Intérêt paléo-environnemental des carottes andines

La composition chimique de la neige et de la glace est le reflet de l'aérosol et des gaz atmosphériques. La validité des enregistrements glaciologiques a été prouvée dans les carottes polaires. Par exemple, l'augmentation de la quantité de poussières insolubles à Vostok, Antarctique en période glaciaire a été interprétée comme une augmentation de la turbidité atmosphérique, une aridité accrue, une exposition des plateformes continentales et une couverture végétale réduite (*Petit et al., 1999*). La composition de ces poussières en éléments trace est très utile pour l'identification des sources (*Nriagu, 1989*) et la compréhension des cycles biogéochimiques (*Delmas, 1995 ; Basile et al., 1997*). Les éléments trace sont d'un intérêt particulier pour détecter des pollutions à l'échelle globale (*Barbante et al., 2001*).

Les ions présents dans la fraction soluble en particulier peuvent être de bons marqueurs paléo-environnementaux (tab. I.2), à condition de bien connaître leurs cycles

biogéochimiques (Möller, 1996). La plupart des sources de ces espèces chimiques ont été identifiées dans les glaces polaires (Legrand and Mayewski, 1997 ; Legrand, 2004), bien qu'il reste des incertitudes en particulier pour NO_3^- (Wolff, 1995). Des pics en HCOO^- et NH_4^+ au Groenland ont pu être reliées à des feux de biomasse boréale, confirmées par la présence simultanés d'autres composés organiques tels que du carbone suie et des acides carboxyliques (Legrand et al., 1995 ; Legrand and De Angelis, 1996a). En ce qui concerne la pollution, les carottes du Groenland ont enregistré l'augmentation de l'acidité des précipitations dans l'hémisphère Nord due aux émissions accrues de NO_x et SO_2 des combustions anthropiques (Wolff, 1995 ; Legrand, 1995 ; Simões and Zagorodnov, 2001) alors qu'aucune tendance n'est visible en Antarctique trop loin des sources. Pour les glaciers « alpins », la contribution en particules minérales d'origine continentale peut être importante (Wagenbach, 1989). Ces poussières provenant de l'érosion des sols peuvent avoir une origine locale ou Saharienne (Ronseaux and Delmas, 1988 ; De Angelis and Gaudichet, 1991). Dans la carotte du Col du Dôme, Mont Blanc, l'évolution de sulfate SO_4^{2-} en été suit la courbe des émissions de SO_2 des pays de l'Europe de l'Ouest (Preunkert et al., 2001a) et l'enregistrement de fluorure F^- est en lien avec l'industrie de l'aluminium dans la région (Preunkert et al., 2001b).

Tableau I.2 : Origines possibles des principaux ions présents dans la neige

	Bruit de fond	Evénements	Anthropique
F^- (fluorure)	- poussières continentales - bruit de fond volcanique	- panaches volcaniques	- industrie de l'Al - charbons
CH_3COO^- (acétate)	- émissions biogéniques	- feux de biomasse	- combustions
HCOO^- (formiate)	- émissions biogéniques	- feux de biomasse	- combustions
CH_3SO_3^- (méthane sulfonate)	- oxydation du DMS		
Cl^- (chlorure)	- sels de mer - altération des sels de mer - poussières continentales - bruit de fond volcanique	- panaches volcaniques - feux de biomasse	- plastiques (PVC) - charbons - industries (CFC)
NO_3^- (nitrate)	- éclairs - nitrification des sols - oxydation de N_2O (PSC) - ...	- feux de biomasse	- oxydation des NO_x issus des combustions - agriculture
SO_4^{2-} (sulfate)	- poussières continentales - volcanisme non éruptif - sels de mer (ss- SO_4^{2-}) - oxydation du DMS	- panaches volcaniques - feux de biomasse	- oxydation du SO_2 issu des combustibles fossiles et du grillage des minerais
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalate)	- émissions biogéniques	- feux de biomasse	- combustions
Na^+ (sodium)	- sels de mer - poussières continentales	- cendres volcaniques	
NH_4^+ (ammonium)	- animaux sauvages - émission par les sols	- feux de biomasse	- animaux domestiques
K^+ (potassium)	- sels de mer - poussières continentales	- cendres volcaniques - feux de biomasse	
Mg^{2+} (magnésium)	- sels de mer - poussières continentales	- cendres volcaniques	
Ca^{2+} (calcium)	- poussières continentales - sels de mer	- cendres volcaniques	

La position tropicale des carottes andines les place à proximité de grands ensembles continentaux, comme l'Amazonie dont l'évolution actuelle est très sensible. Pour l'Illimani, nous présentons les concentrations caractéristiques obtenues dans les 50 premiers mètres pour les ions concernés (tab. I.3).

Tableau I.3 : Ordre de grandeur des concentrations ioniques en ng g^{-1} dans la carotte de glace de l'Illimani (*De Angelis, communication personnelle*)

Carotte de glace Illimani de 0 à 50 m : période 1919-1999 (N= 655)													
	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ₂₊	Ca ²⁺
C _{moy}	0,3	18	92	1,2	32	135	251	3,1	16	64	10	6	41
+/- σ	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	0,6	10	75	1,4	39	92	274	5,9	21	58	15	8	72
Min	0	2,8	8	0	0	11	8	0	0,2	1,3	0	0,1	0
Méd	0,1	17	64	0,8	19	111	169	1,2	8,1	46	4,7	3,0	14
Max	6,8	99	671	11	342	846	2781	64	151	484	112	60	726

Les ions sont présentés dans l'ordre de leur analyse : 8 anions puis 5 cations

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻ et Ox= C₂O₄²⁻.

I.2.3- Difficultés de leur interprétation

Dans cette section, nous énumérons les principales difficultés d'interprétation des carottes andines, pour aboutir enfin à la problématique de cette thèse.

- Problème de la dynamique d'écoulement du glacier

Pendant leur enfouissement, les couches de neige subissent une compaction qui se traduit par une augmentation de leur densité, un déplacement le long de la pente ainsi qu'un fluage latéral des couches. Dans les régions polaires où le fond rocheux est plat et la calotte peut être considérée comme infiniment large, le calcul de l'amincissement de la couche annuelle (*Nye, 1963*) permet de tracer la courbe âge- profondeur aisément. Des modèles d'écoulement (*Reeh, 1989* pour une revue) s'appliquent pour les glaciers continentaux de montagne. La modélisation est plus simple pour des glaciers froids sans glissement basal (*Lüthi and Funk, 2000*). Pour l'Illimani, le très fort amincissement des couches observé en surface (discuté de 0 à 50 m par *Correia, 2003*) ne peut être expliqué par les modèles classiques que par un changement de l'accumulation (*Knüsel et al., 2003b*). A la base du glacier, les interactions avec le socle rocheux rendent difficile la prévision de l'écoulement. Dans le cas d'un volcan, la glace contenue dans le cratère a toutes les chances d'être très vieille car elle ne s'est jamais écoulée, cette « glace morte » est fréquemment soupçonnée dans les Andes (*Ginot, 2001 ; Schotterer et al., 2003*). Au contraire, la glace située au dessus aura une dynamique très différente. Ce découplage est possible sur l'Illimani. En effet, la datation sur la carotte B basée sur l'ECM propose un âge de 1200 +/- 240 (erreur cumulée estimée) à 125 m (*Knüsel et al., 2003b*) alors que l'âge estimé au fond de la carotte A à 136 m est de 18 000 ans (*Ramirez et al., 2003*), suggérant un hiatus dans la chronologie.

- Fonctionnement spécifique des glaciers tropicaux

Le climat tropical avec sa forte radiation et son alternance saison sèche- saison humide induit un fonctionnement bien particulier des glaciers tropicaux andins, qui conditionne l'archivage glaciaire. Certains glaciers font l'objet d'un suivi régulier de bilan d'énergie, bilan de masse et bilan hydrologique depuis plus d'une dizaine d'années par l'IRD, au sein de l'équipe GREAT ICE (voir <http://www.mpl.ird.fr/hydrologie/greatice/PagesGREATICE/>). Plusieurs thèses ont exploré la relation glacier-climat dans cette zone. Les glaciers du Zongo sur le Huayna Potosi, Bolivie (Wagnon, 1999 ; Sicart, 2002) et 15a sur l'Antisana, Equateur (Favier, en cours de thèse ; Favier et al., soumis) sont parmi les mieux connus et ont été choisis pour faire partie du programme d'Observatoire de Recherche en Environnement GLACIOCLIM. Certains petits glaciers comme Chacaltaya, intègrent assez rapidement les fluctuations climatiques dans leur bilan de masse et variations du front. La tendance actuelle est un retrait accru depuis les années 1970, avec une accélération de l'ablation depuis la dernière décade (Francou et al., 1997 ; Ramirez et al., 2001 ; Arnaud et al., 2001). Le lien avec l'augmentation de fréquence des événements ENSO paraît clair (Francou et al., 2003).

La Bolivie étant située dans la zone tropicale externe, c'est en saison humide (été austral) que l'accumulation et l'ablation y sont tous les deux, les plus fortes (Kaser et al., 1996). L'ablation a lieu toute l'année tandis que l'accumulation s'arrête pendant la saison sèche (hiver austral). Ce comportement diffère de celui des glaciers tempérés qui possèdent une saison d'accumulation et une saison d'ablation distinctes. Sur le Zongo, l'ablation est contrôlée par le bilan radiatif, en particulier sous l'influence de l'albédo qui régit la part du rayonnement solaire incident absorbée par le glacier et du rayonnement thermique atmosphérique (Wagnon, 1999 ; Sicart, 2002). Une partie importante de l'apport d'énergie sur le glacier est réinvestie dans la sublimation directe de la neige lorsque les conditions de vent et de sécheresse de l'air sont réunies (Wagnon et al., 1999b; Sicart, 2002). Selon les conditions locales, la sublimation aboutit à la formation de pénitents (Lliboutry, 1954) dont certains peuvent atteindre plusieurs mètres de haut (fig. I.7). Des pénitents ont été observés dans la partie basse du glacier de l'Illimani mais jamais à haute altitude sur le site du forage (P. Wagnon, communication personnelle).



Figure I.7 : Pénitents sur le Huayna Potosi, Bolivie et l'Ampato, Pérou (photos de P. Wagnon)

La sublimation se produit d'autant plus que la saison sèche est longue et intense. Les taux de sublimation sont assez variables d'un site à l'autre : 0,1 mm w.e.(water equivalent)/j au Quelccaya, Pérou (*Hastenrath, 1978*), 1,9 mm w.e./j au Cerro Tapado, Chili (*Ginot et al., 2001*), 3 mm w.e./j au Caquella, Bolivie (*P. Wagnon, communication personnelle*) et entre 0,7 et 1,2 mm w.e./j sur l'Illimani (*Wagnon et al., 2003*). La chaleur latente de fonte étant 8,5 fois plus faible que la chaleur latente de sublimation, on explique ainsi que l'ablation soit plus importante en saison humide qu'en saison sèche (*Wagnon et al., 1999b*).

- Signification du signal enregistré

L'information présente dans l'atmosphère sous forme d'impuretés : gaz et aérosols (noté (1) sur fig. I.8) se trouve piégée dans la neige fraîche sur le glacier (noté (2) sur fig. I.8), mais celle-ci est encore susceptible de se modifier à la surface et au cours de l'enfouissement et sa transformation en glace (noté (3) sur fig. I.8).

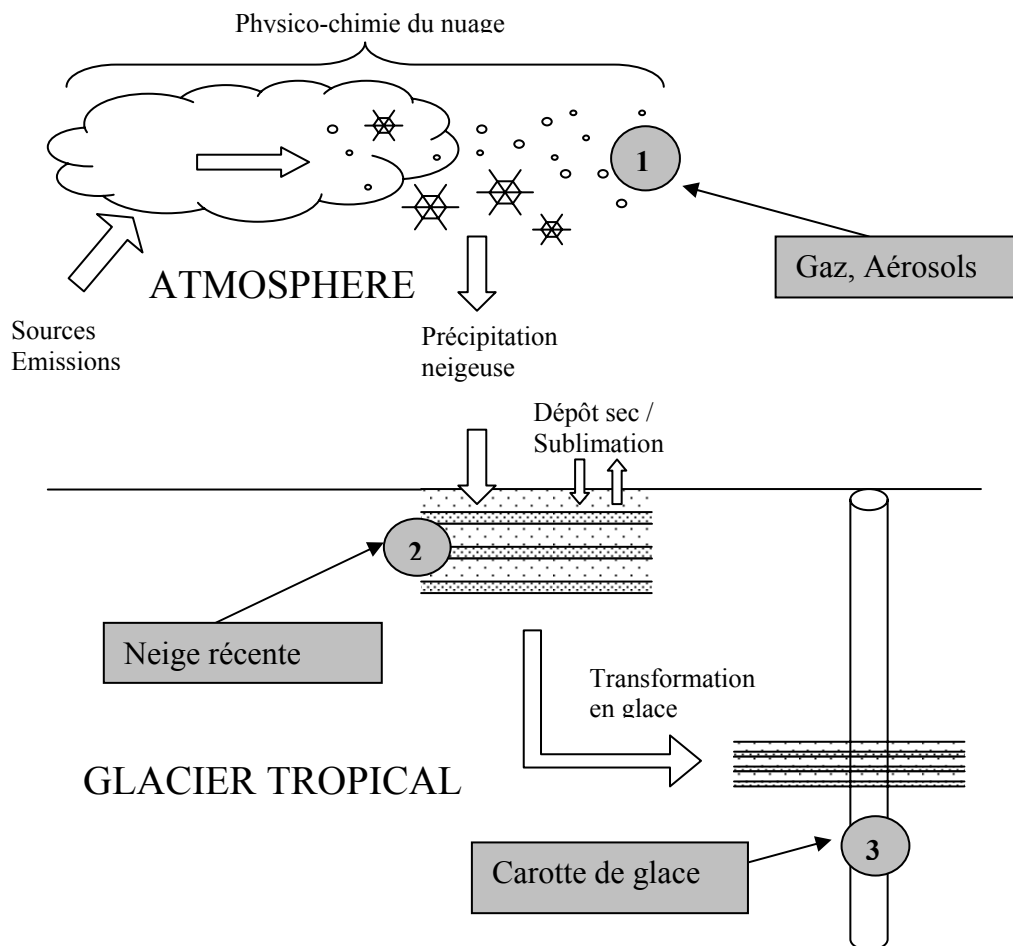


Figure I.8 : Schéma de l'archivage glaciaire sur un glacier tropical

Il s'agit de savoir la signification réelle du signal enregistré. Les profils chimiques de la carotte Illimani ont montré des pics saisonniers de la plupart des espèces (cf fig. I.6). Sur le Cerro Tapado, c'est la sublimation en saison sèche qui est responsable de la formation de ces pics pour de nombreuses espèces (*Ginot et al., 2001, soumis*). Pour savoir si le signal enregistré traduit une variation des sources atmosphériques ou une variation des conditions

d'archivage, il faut s'intéresser aux phénomènes de dépôt et post-dépôt. Réciproquement, une information ponctuelle présente dans l'atmosphère peut ne pas s'archiver dans la neige si les conditions de son dépôt ne sont pas réunies, ou au contraire être « sur-estimée » dans la neige si elle est déposée trop efficacement. Ces préoccupations sur l'archivage glaciaire sont courantes en régions polaires (*White et al., 1989*) mais toutes les réponses sont loin d'être trouvées. Les études n'ont été que récemment étendues aux glaciers des moyennes (*Preunkert, 2001*) et basses latitudes (*Ginot, 2001*).

I.3- L'objectif de cette étude : les phénomènes de dépôt et post-dépôt sur le glacier de l'Illimani

Cette thèse entre dans la stratégie adoptée par l'équipe GREAT ICE de l'IRD et le LGGE pour interpréter les résultats obtenus sur les carottes profondes de l'Illimani. Elle vise à documenter les processus de dépôt et post-dépôt des impuretés atmosphériques. Il ne s'agit pas d'étudier les phénomènes purement atmosphériques mais plutôt de rechercher comment se construit et s'archive le signal chimique afin de pouvoir en utiliser les marqueurs paléoclimatiques et paléo-environnementaux. Dans ce paragraphe, nous posons la problématique de cette thèse par trois questions clefs correspondant aux trois étapes de l'archivage des espèces chimiques sur le glacier et exposons la stratégie expérimentale adoptée pour y répondre. Une présentation du contexte climatologique et environnemental de la région d'étude suivra.

I.3.1- Les questions qu'on se pose

- Quelles sont les sources des espèces chimiques mesurées ?

Dans la neige de l'Illimani, nous avons pu mesurer les concentrations des principaux anions et cations minéraux, ainsi que quelques organiques. Ces espèces chimiques sont présentes dans l'atmosphère soit sous forme d'aérosols ou de gaz. On appelle aérosol, toute petite particule ou gouttelette de liquide en suspension dans un milieu gazeux (*Heintzenberg, 1994*). Elles ont été émises au niveau d'une source, ont été transportées et finalement se sont déposées sur le glacier. Au cours de leur trajet, elles ont pu se mélanger, changer de phase et réagir entre elles. L'acidité de la précipitation est la résultante de la dissolution du CO_2 , de l'action des acides minéraux et organiques, de NH_3 , des poussières alcalines et des cendres (*Delmas and Gravenhorst, 1982*). Il s'agit de savoir sous quelle forme se déposent les espèces chimiques afin de pouvoir remonter à leurs sources (*Ronseaux and Delmas, 1988*). Par exemple, selon son histoire antérieure, le sulfate peut se présenter sous forme de H_2SO_4 (oxydation terminale de SO_2 en provenance des volcans, des activités humaines ou de l'oxydation du DMS ou COS), CaSO_4 (gypse primaire ou réaction de CaCO_3 avec H_2SO_4), Na_2SO_4 (réaction de NaCl avec H_2SO_4) ou NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (réaction de H_2SO_4 avec NH_3) (*Legrand, 1995*). L'ion Cl^- , s'il est associé à Na^+ pourra provenir de sels marins alors que sous forme de HCl, il pourra avoir une origine volcanique ou anthropique. Nous nous interrogerons donc aussi sur la spéciation des espèces chimiques dans la neige de l'Illimani. Pour répondre à cette question, nous nous baserons sur les interprétations déjà publiées de la chimie de la carotte de glace (*De Angelis et al., 2003*) ou en cours (*De Angelis et al., en préparation*).

- Comment ces espèces chimiques se déposent-elles sur le glacier ?

Le transfert des composants atmosphériques vers le manteau neigeux s'effectue par la précipitation (dépôt humide), par le dépôt de « brouillard » (lorsque le nuage entre directement en contact avec la surface froide) et par le dépôt sec (*Heintzenberg, 1994 ; Davidson et al., 1996*). Ces phénomènes complexes peuvent engendrer un fractionnement entre l'air et la neige (on parle de fonction de transfert air-neige). Le facteur de lessivage qui est le rapport de la concentration dans la neige sur la concentration dans l'air pendant le même laps de temps est utilisé pour reconstruire les compositions atmosphériques passées d'après les carottes de glace (*Preunkert, 2001*).

Le mode de dépôt par précipitation est le plus efficace pour de nombreuses espèces. Cependant, l'incorporation des solutés aux nuages fait intervenir de nombreux mécanismes (*Fuzzi, 1994 ; Flossmann and Laj, 1998*) particulièrement complexes pour les nuages mixtes (*Baltensperger et al., 1998 ; Voisin et al., 2000*). Les aérosols peuvent être incorporés dans les flocons de neige lors de la nucléation, par collision directe dans ou en dessous du nuage et principalement par givrage (« riming ») de gouttelettes d'eau surfondue (*Schwikowski et al., 1996*). Les gaz solubles peuvent co-condenser avec la vapeur d'eau sur le cristal de glace, ou se coller par adsorption sur sa surface (*Dominé and Thibert, 1996*). Dans la zone tropicale, la physico-chimie des nuages est très spécifique (*Andreae et al., 2004*) et n'est pas l'objet de cette thèse. Nous nous intéresserons à la séquence des précipitations au cours des années d'étude et son effet sur le signal chimique ainsi qu'à la composition chimique de neiges fraîches.

Le dépôt sec s'effectue par l'impact direct d'aérosols ou de gaz sur la surface, la sédimentation (*Davidson et al., 1996*) ou la filtration de l'aérosol à travers la partie supérieure du névé connue sous le nom de « wind pumping effect » (*Waddington et al., 1996*). La vitesse de dépôt sec dépend des concentrations atmosphériques et peut être quantifié en général à partir des mesures d'aérosols (*Bergin et al., 1995*). En Antarctique, tout au moins en régions centrales, les accumulations sont faibles et la majeure partie du dépôt chimique se fait par dépôt sec (*Wolff, 2000*). Des travaux antérieurs ont montré que celui-ci se produisait aussi dans les Andes, sur le Cerro Tapado, Chili (*Ginot et al., 2001*), donc a priori aussi sur l'Illimani. Nous essaierons de le caractériser et de le quantifier.

- Comment le signal de la neige est-il modifié après son dépôt ?

Pour être sûr de la fiabilité de l'archivage glaciaire, il faut s'assurer qu'aucun phénomène post-dépôt ne vient perturber le signal enregistré, ou bien le cas échéant le quantifier pour le corriger. La plupart des études existantes concernent les carottes polaires (*De Angelis and Legrand, 1995* pour une revue). Les phénomènes post-dépôt dépendent fortement des conditions atmosphériques, de la nature des ions, leur taille et leur localisation par rapport au cristal de glace (*Wolff, 1996*) ainsi que de la nature de l'interface air-neige.

Lorsque la neige se dépose, l'information qu'elle contient est encore fragile. Tout d'abord, le vent peut souffler une couche entière ou la mélanger avec la précédente, comme c'est le cas au Colle Gnèffet, dans les Alpes Suisses (*Haeberli et al., 1983*) où les couches d'hiver sont plus ou moins absentes. Certains auteurs considèrent le vent comme un phénomène de dépôt car il participe au transfert des espèces chimiques de l'atmosphère vers le glacier et une neige balayée peut se retrouver plus chargée que la neige initiale (*Pomeroy*

and Jones, 1996). Sur l'Illimani, nous voulons savoir si l'érosion éolienne a significativement lieu et dans quelles conditions.

Une fois la neige définitivement déposée, les espèces chimiques présentes ne sont elles-mêmes pas forcément stables. Selon leur réactivité chimique, elles peuvent subir des réactions photochimiques ou d'oxydation. Selon leurs propriétés physiques, en particulier leur pression de vapeur saturante, elles sont susceptibles de se volatiliser et de diffuser. L'enfouissement de la neige s'accompagne de son métamorphisme en névé (*Davis et al., 1996*) avec arrondissement des grains (loi de Kelvin). Cette transformation se fait par des cycles d'évaporation-condensation. Parmi les espèces qui nous intéressent, ce sont celles présentant une forme gazeuse qui posent problème : HCl, HF, HNO₃, HCOOH (*De Angelis and Legrand, 1995*). L'ion NO₃⁻ peut se volatiliser sous forme de HNO₃ (*Wolff, 1995*) ou être photolysé dans le premier centimètre en NO₂ et OH (*Röthlisberger et al., 2002*). Selon l'accumulation et la spéciation, ces phénomènes peuvent être considérablement réduits (*Wagnon et al., 1999a*). L'ion F⁻ peut être exclu des couches riches en H₂SO₄, enregistrées lors des éruptions volcaniques car l'équilibre $H^+ + F^- \leftrightarrow HF$ est alors déplacé vers la droite alors que la présence de Ca²⁺ va pouvoir le retenir (*De Angelis and Legrand, 1994*). Certaines espèces sont au contraire piégées irréversiblement : NaCl, poussières et sulfates (*Legrand and Mayewski, 1997*). Sur l'Illimani, nous essaierons de déterminer les espèces non conservatives dans la neige de surface.

Dans le cas d'une fonte de neige de surface, il peut se produire une percolation dans le névé qui va plus ou moins modifier par lessivage les profils des espèces chimiques (*Eichler et al., 2001*). Ce phénomène ne devrait pas se produire sur les glaciers froids mais il a été observé sur le Chimborazo, Equateur, la fonte ayant été provoquée par un changement d'albédo suite à un dépôt de cendres du Tungurahua en éruption (*Ginot, 2001 ; Schotterer et al., 2003*). Sur l'Illimani, quelques couches de glace peu épaisses ont été clairement identifiées dans le névé mais aucune lentille de glace n'indique des phénomènes de fusion-percolation- regel (*Taupin, 2000*).

La sublimation très marquée sur les glaciers tropicaux est responsable d'un effet post-dépôt supplémentaire car les ions présents dans la neige sublimée peuvent se concentrer dans la neige restante (*Ginot, 2001 ; Ginot et al., 2001*). Cet effet était déjà simulé par des expériences en laboratoire (*Pomeroy and Jones, 1996*). Pour la composition isotopique, au Cerro Tapado, la neige ayant subi de la sublimation montre des pentes inférieures à 8 dans un diagramme $\delta D - \delta^{18}O$, bien en-dessous de la ligne des eaux météoritiques (*Stichler et al., 2001*). Sur l'Illimani, nous nous intéresserons à l'effet de la sublimation sur la chimie de la neige.

I.3.2- Stratégie adoptée

Notre stratégie s'inspire d'expérimentations précédentes développées sur d'autres sites andins (*Ginot et al., 2001*) et au Groenland (*Jaffrezo and Davidson, 1993*). Compte tenu des difficultés de logistique et du travail en altitude, notre dispositif expérimental a été simplifié et un deuxième site voisin de vallée à 4750 m d'altitude, Plataforma Zongo, a également été utilisé (fig. I.9). Dans le but de suivre l'information le long de son chemin entre l'atmosphère et la neige, nous avons travaillé à trois niveaux différents :

- des mesures météorologiques sur les deux sites, en continu à Plataforma Zongo, ponctuelles sur l'Illimani, dans le but de quantifier les précipitations, les autres variables

météorologiques et de calculer le taux de sublimation sur le glacier. La nature de ces mesures et le matériel utilisé constituent le paragraphe II.1, les résultats sont présentés au chapitre III.1 et renvoient à l'annexe B.

- des analyses de la composition chimique de la neige récente sur l'Illimani, prélevée au cours de plusieurs missions sur le site, dans le but de suivre l'évolution de la neige au cours de l'année. Le déroulement et les protocoles expérimentaux de ces prélèvements font l'objet du paragraphe II.2, les profils chimiques sont présentés au paragraphe III.2 et III.3 et renvoient aux annexes C et D.

- des analyses de la composition chimique de l'aérosol à Plataforma Zongo recouvrant une période de plus d'une année, dans le but de mieux connaître l'information initiale contenue dans l'atmosphère. Le dispositif expérimental et les modalités des prélèvements sont détaillés dans le paragraphe II.3, les courbes résultats sont présentées au paragraphe III.4 et renvoient à l'annexe E.

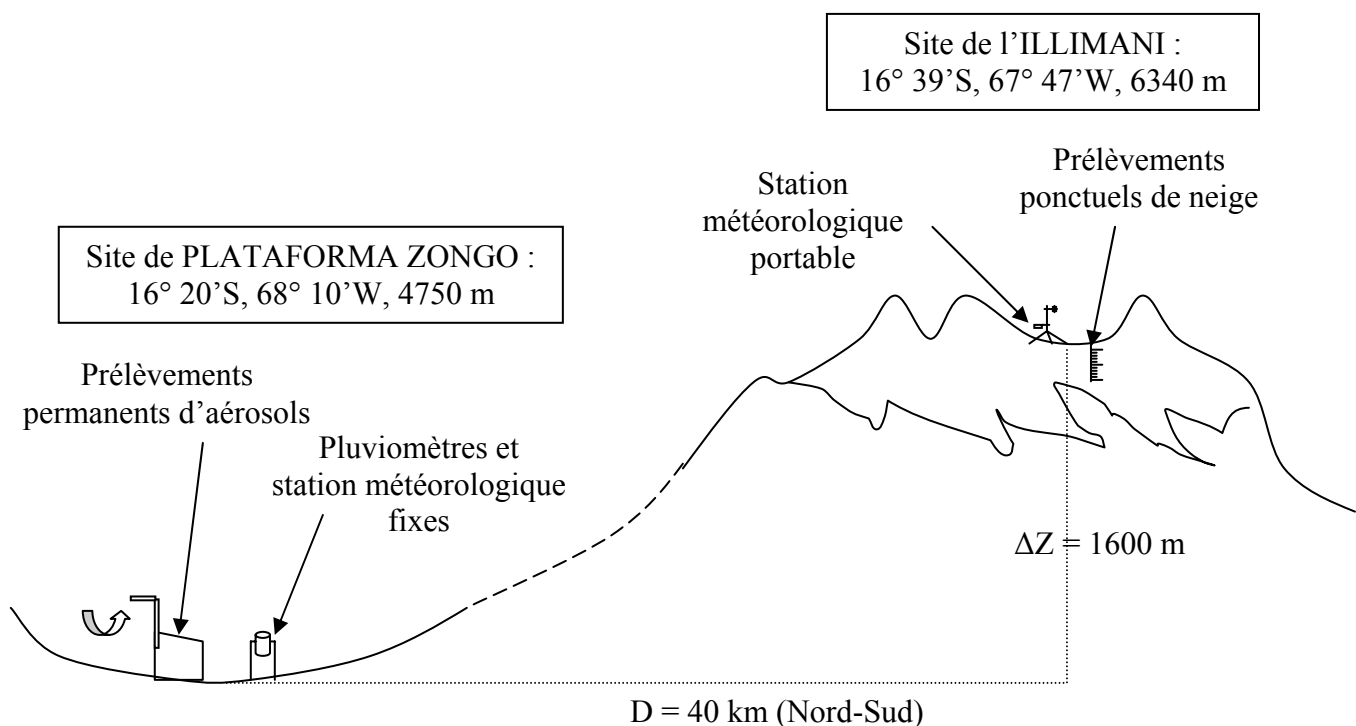


Figure I.9 : Dispositif expérimental mis en place ou utilisé au cours de cette thèse

I.3.3- Présentation détaillée de la région d'étude

- Géographie de la Bolivie

En ce qui concerne sa géographie physique (Swaney, 2001), le territoire bolivien est constitué de deux extrêmes : la partie amazonienne plate et largement enforestée, traversée par le fleuve Béni et la partie andine désertique, occupée largement par le haut plateau de l'Altiplano à 3750 m d'altitude. La transition entre ces deux ensembles est assez rapide, elle constitue la région des Yungas. L'Altiplano est encadré de 2 chaînes de montagne orientées

Nord-Sud, appelées du côté Est la cordillère orientale, parmi laquelle se situent nos deux sites d'études : Illimani et Plataforma Zongo (fig I.10), et de l'autre côté la cordillère occidentale, essentiellement constituée de volcans dont le Sajama, sommet de la Bolivie à 6540 m, carotté en 1997. Encore plus à l'Est, la côte chilienne est extrêmement désertique. La ville de La Paz, siège du gouvernement, est accolée à la Cordillère Royale, côté Est de l'Altiplano. Le lac Titicaca marque la fin de l'Altiplano au Nord alors qu'une vaste étendue désertique se déploie au Sud Lipez, avec en particulier des salars (grandes étendues salines) dont le plus étendu est celui d'Uyuni.

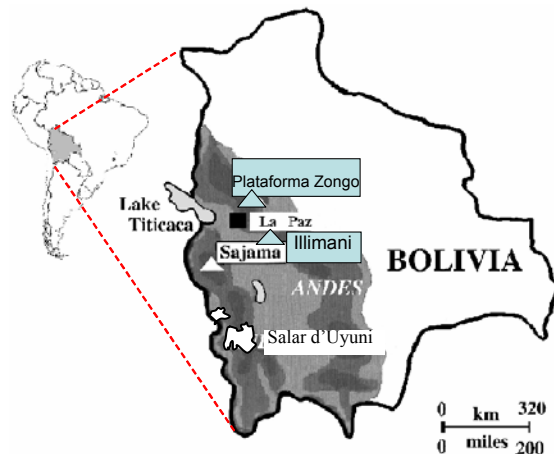


Figure I.10 : Carte physique de la Bolivie (les niveaux de gris correspondent aux altitudes)
Sur cette carte sont positionnés le site glaciaire de l'Illimani et le site de vallée de Plataforma Zongo dans la cordillère orientale

- Climatologie au dessus de l'Altiplano

Plutôt que d'été austral, on parlera plutôt de saison humide. En moyenne, entre 50 et 80 % des précipitations annuelles sur l'Altiplano bolivien se produisent en Décembre Janvier Février (DJF) avec une moyenne annuelle supérieure à 700 mm. Dans la haute troposphère en saison humide, se met en place un système de hautes pressions centré sur la Bolivie nommé le Bolivian High et décrit pour la première fois par Schwerdtfeger (1961). Une position très au Sud du Bolivian High a provoqué des précipitations très fortes sur l'Altiplano en 1996-1997 (Vuille et al., 2000). En cette saison, les vents dans la partie Est de l'Altiplano dans la moyenne et haute troposphère sont d'E-SE (fig. I.11, Vuille, 1999). Les précipitations de décembre à mars sont dues à l'échauffement de la surface de l'Altiplano par la forte radiation qui induit de la convection et l'advection de l'air humide en provenance du bassin amazonien et du Chaco (Vuille et al., 1998, 2000 ; Garreaud, 2000). La variabilité intrasaisonnière (Garreaud, 1999) et interannuelle (Garreaud and Aceituno, 2001) de l'humidité dans la couche limite et des précipitations sur l'Altiplano est contrôlée non pas par des changements d'humidité dans les basses terres amazoniennes mais pas des variations de l'intensité de son transport depuis l'Est (Garreaud et al., 2003).

Pendant la saison sèche (hiver austral), les vents d'altitude sont d'Ouest ou du Nord-Ouest (fig. I.11, Vuille, 1999). Des inversions thermiques sur la côte Ouest de l'Amérique du Sud empêchent les masses d'air de l'océan Pacifique d'atteindre la région de l'Altiplano (Vuille, 1999). Le transport d'humidité en provenance du bassin Amazonien est limité à la partie Est des Andes (Garreaud, 1999). Des événements de précipitations peuvent se produire

sous la forme de perturbations convectives, originaires également du bassin amazonien, qui prévalent sur le flux des vents d'Ouest (*Grootes et al., 1989*). Des précipitations extra-tropicales peuvent survenir en saison sèche, attribuées à des remontées d'air froid originaire de l'océan Pacifique des hautes latitudes, via l'Argentine (*Vuille, 1999*).

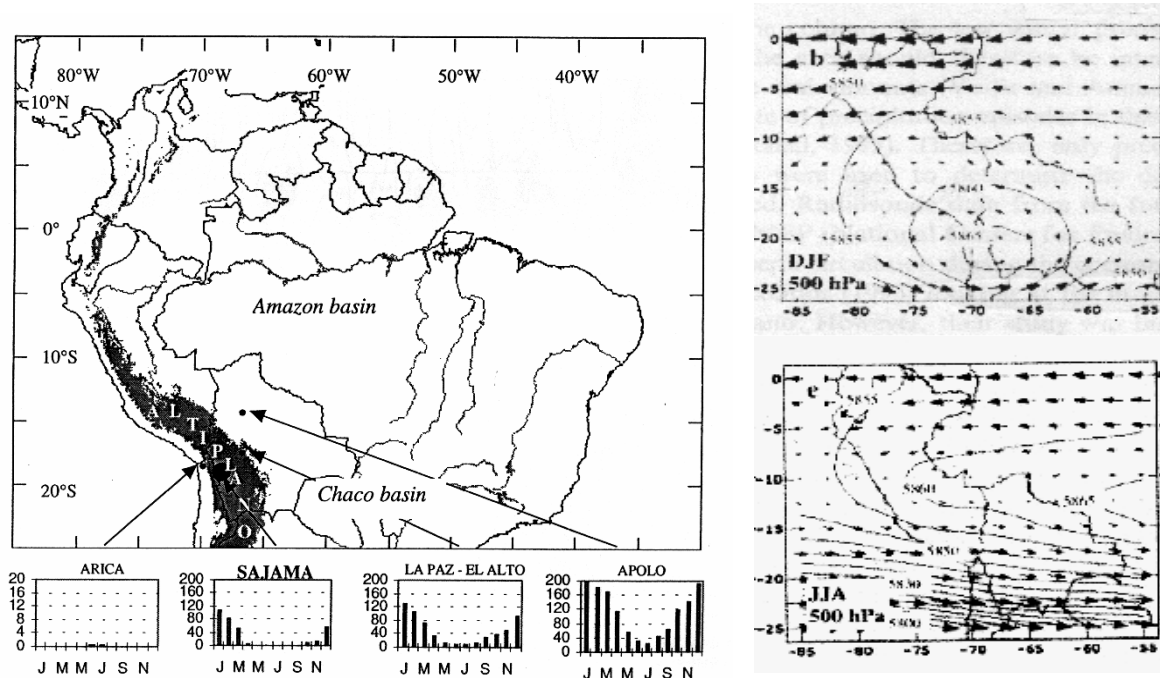


Figure I.11 : Précipitations mensuelles et origines des vents à P= 500 hPa (ré-analyses NCEP) en saison humide (été austral : DJF) et saison sèche (hiver austral : JJA) autour de l'Altiplano bolivien (d'après *Vuille, 1999*)

Le schéma climatique sur l'Altiplano bolivien est influencé par la variabilité ENSO. Pendant les épisodes La Niña, le gradient de pression méridional au Nord de la Bolivie est plus fort. Le Bolivian High est plus puissant et localisé plus au Sud (*Vuille, 1999*), ce qui augmente la force des vents d'Est en altitude et accroît l'apport d'humidité depuis l'intérieur du continent vers l'Altiplano (*Vuille et al., 2001 ; Garreaud, 1999*). Les précipitations sont au-dessus de la moyenne et la saison humide est prolongée. Du côté Est de l'Altiplano, La Niña est donc caractérisée par des précipitations accrues d'environ 25 % et des températures réduites de 0,7 à 1,3 °C comparées aux épisodes El Niño (*Vuille et al., 2000, 2001*).

Inversement, pendant les épisodes El Niño, le Bolivian High est déplacé vers le Nord (*Bradley et al., 2003 ; Vuille, 1999 ; Vuille et al., 2000*). La variabilité de la température dans les Andes centrales reproduit celles des SSTA dans l'océan Pacifique tropical avec un délai de 1 à 2 mois (*Vuille et al., 2000*). La composante zonale du vent en altitude montre des origines Ouest, ce qui empêche les entrées d'air humide venant du bassin amazonien. Les précipitations sont alors inférieures à la normale (*Garreaud and Aceituno, 2001*). Cependant, pendant ces événements El Niño, la convection peut quand même se produire du côté Est de l'Altiplano (*Vuille et al., 2000*). Ainsi, le lien entre ENSO et les précipitations est plus faible du côté Est de l'Altiplano que du côté Ouest (*Vuille et al., 2000*). L'été suivant, les précipitations sont en général au dessus de la moyenne (*Vuille, 1999*). Ces résultats sont confirmés par des études antérieures montrant que pendant les saisons humides marquées par El Niño, surtout de janvier à février, les régions de l'Altiplano et des Andes Boliviennes

souffrent d'anomalies négatives de précipitations alors que la zone enforestée de l'Est de la Bolivie reçoit des quantités à peu près normales (*Ronchail, 1995*). Des anomalies positives de précipitations surviennent sur toute la Bolivie en mai des années El Niño (*Ronchail, 1995*).

Une représentation cohérente de la circulation des masses d'air et de l'origine des précipitations est donnée dans Garreaud et al. (2003) (fig. I.12). Les auteurs distinguent une circulation zonale en altitude (régime d'Est pendant les périodes humides et régime d'Ouest pendant les périodes sèches) et une circulation régionale le long des pentes des Andes (air humide et chaud remontant du côté Est, air sec et chaud remontant le long du flanc Ouest). Les deux sites d'étude étant situés sur la cordillère orientale sont toujours presque exclusivement sous influence amazonienne.

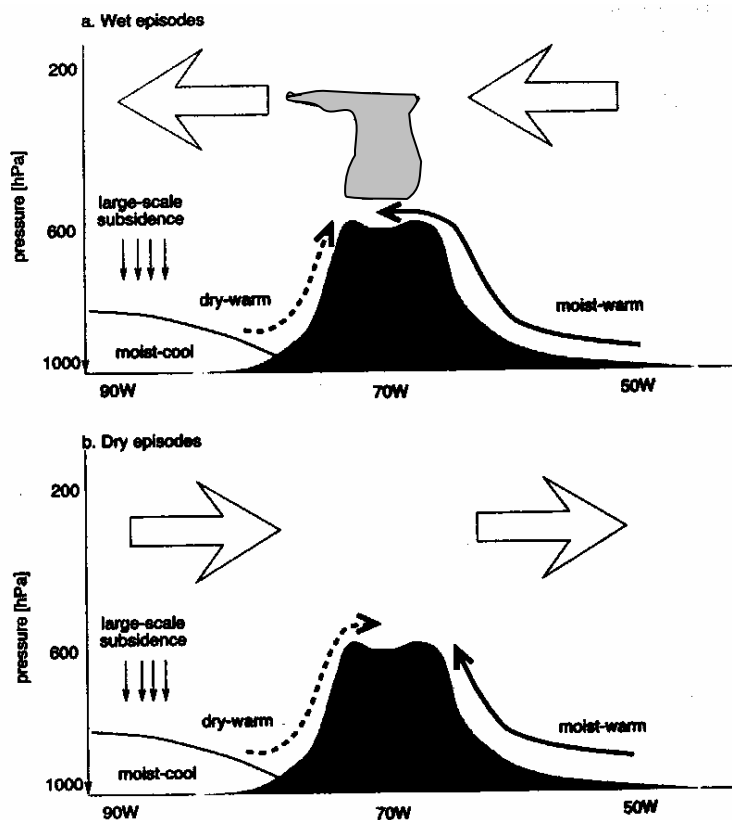


Figure I.12 : Représentation schématique de la circulation des masses d'air au-dessus des Andes centrales sur une coupe longitudinale de l'Altiplano (Garreaud et al., 2003)
(a) périodes humides, (b) périodes sèches : Grosses flèches blanches= circulation zonale d'altitude ; petites flèches le long des pentes= circulation régionale d'air chaud et humide (trait plein) et d'air chaud et sec (pointillés) ; petites flèches verticales= subsidence subtropicale du Pacifique SE qui maintient l'inversion thermique le long de la côte.

- Cadre environnemental

Nous présentons les différents domaines environnementaux entourant les sites d'étude avec un éclairage particulier sur ce qu'ils peuvent émettre comme gaz ou aérosols (fig. I.13), puisque nous cherchons à comprendre l'origine des espèces chimiques dans la neige.

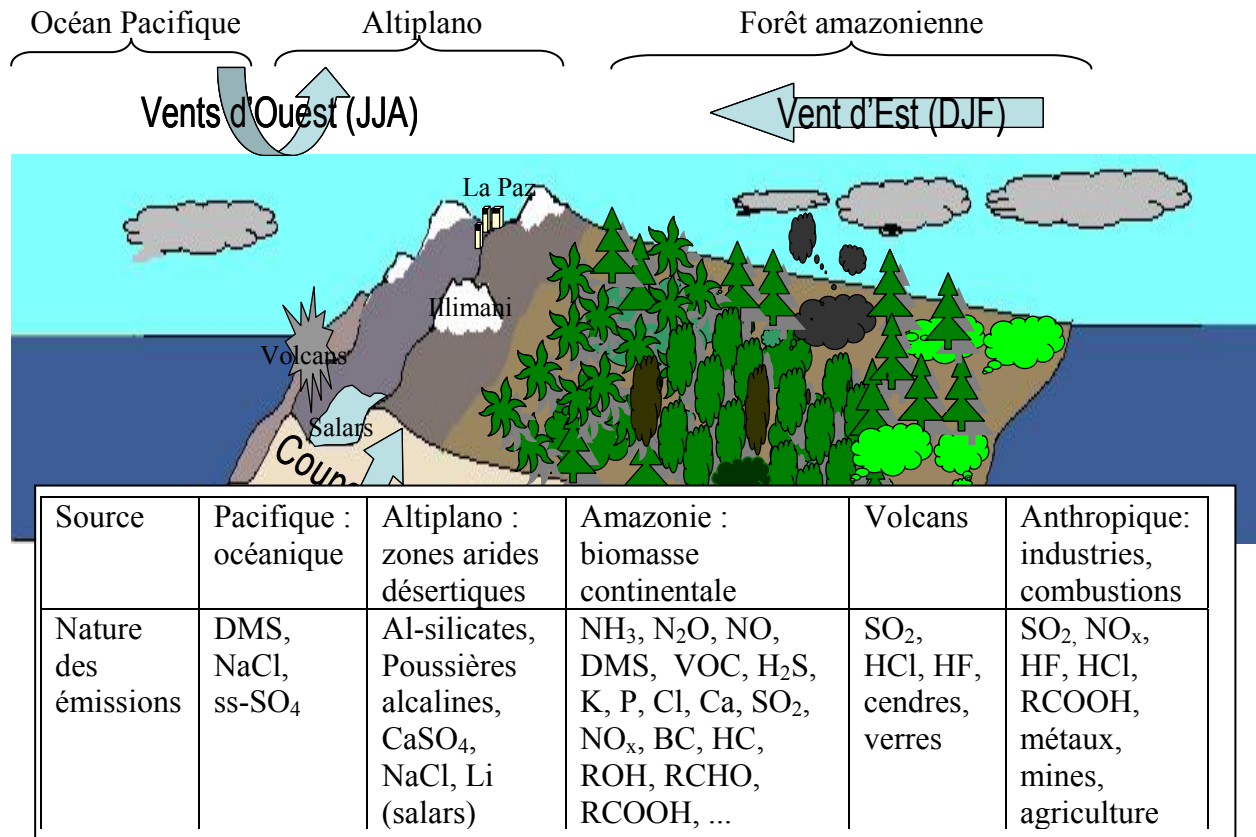


Figure I.13 : Coupe environnementale des Andes tropicales et sources potentielles de gaz ou d'aérosols (voir texte pour les abréviations)

- L'océan :

La source océanique Pacifique est localisée le long de la côte chilienne (Rojas *et al.*, 1990). L'océan produit des aérosols primaires riches en NaCl et sulfate marin (ss-SO₄²⁻) par action mécanique du vent à la surface de l'eau (Brimblecombe, 1986) et émet des composés gazeux dont le DMS (DiMéthylSulfide= sulfure de diméthyle) généré par le phytoplancton marin. Le lac Titicaca à la frontière avec le Pérou est un lac d'eau douce avec des teneurs en sels de 1 g l⁻¹ (Risacher, 1992b). Des émissions lacustres de DMS sont possibles (Sharma *et al.*, 1999), comme le suggèrent certaines mesures isotopiques de $\delta^{34}\text{S}$ dans la carotte de glace de l'illimani (Ferron, 2004).

- Les régions arides :

De nombreuses poussières alumino-silicatées (ex: argiles) et alcalines (ex: carbonates) peuvent être émises par arrachement par le vent. La partie basse de la Bolivie est couverte par des sédiments alluviaux (Quaternaire), l'Altiplano et ses deux cordillères sont composés de roches sédimentaires (Paléozoïque), de roches volcaniques riches en ferro-magnésiens (Jurassique et Crétacé) et en silice (Cénozoïque) et de dépôts d'évaporites (Quaternaire). La télédétection apporte l'évidence que les immenses surfaces désertiques de l'Altiplano bolivien sont une des 3 sources les plus importantes de poussières continentales du continent sud-américain (Prospero *et al.*, 2002). En particulier, les salars sont des dépôts de sel très étendus

entre les latitudes 19° S et 28°S (Sud de la Bolivie, Nord du Chili et de l'Argentine). Leur formation requiert des conditions climatiques et géomorphologiques particulières, comme par exemple un bilan hydrique négatif et la présence de bassins fermés. Les solutés apportés par les rivières sont produits par l'altération de roches volcaniques et la dissolution d'anciennes évaporites. La minéralogie variée de ces salars (halogénures, sulfates de calcium, sodium et magnésium, borates, carbonates) est le résultat de l'évolution géochimique complexe de paléo-lacs tout au long du Quaternaire (*Risacher and Fritz, 1991 ; Risacher, 1992a, 1992b*). Le Salar d'Uyuni, le plus grand au monde (10 000 km²), provient de l'assèchement du lac Tauca qui a existé il y a plus de dix mille ans. Il est composé d'une croûte poreuse de halite (95 % de NaCl, le reste étant principalement constitué de gypse CaSO₄), remplie d'une saumure riche en lithium, potassium et bore (*Risacher, 1992b*). Cependant, la poussière mobilisable n'a pas forcément la même composition que le matériau de base (*Pye, 1989*). Les réserves de lithium atteignent 9 millions de tonnes (*Risacher and Fritz, 1991*). Pendant la saison humide, la nappe remonte au-dessus de la croûte et le salar est inondé pendant quelques semaines tandis que pendant la saison sèche, la couche liquide s'évapore. Les poussières d'origine régionale ne sont pas les seules possibles. Ainsi, des arrivées ponctuelles depuis le Sahara ont pu être identifiées en Amazonie Centrale en saison humide (*Talbot et al., 1990*).

- La forêt amazonienne

De par le schéma de circulation des masses d'air (*Garreaud, 1999 ; Vuille, 1999 ; Garreaud et al., 2003*), c'est la région amazonienne qui amène l'humidité sur la cordillère orientale. Les sols produisent de nombreux gaz dont NO, H₂S et DMS (*Andreae et al., 1990a*), NH₃ et la végétation elle-même est émettrice de particules et de composés organiques volatiles (VOC) (*Finlayson-Pitts and Pitts, 2000*). En Amazonie centrale, la libération de NO par les sols est 5 fois moindre en saison humide qu'en saison sèche (*Bakwin et al., 1990*). Au contraire, la saison humide est plus favorable à certaines réactions produisant cette espèce chimique : photo-oxydations, éclairs (*Price et al., 1997*). L'aérosol biogénique naturel dans le bassin amazonien a une composition élémentaire correspondant à celle d'une plante moyenne (*Artaxo et al., 1990*). En saison sèche, plus de 50 % des aérosols présents au-dessus du bassin amazonien sont produits par les feux de biomasse (*Artaxo et al., 1998*). Outre CO₂, CO, SO₂, ces feux produisent du Black Carbon (BC), des hydrocarbures (HC), des alcools (ROH), des aldéhydes (RCHO), des acides carboxyliques (RCOOH) et des halocarbones (ex : CH₃Cl) qui sont des précurseurs d'aérosols secondaires. Selon le type de combustion et de végétation, les composés azotés peuvent donner NO_x pour une combustion vive ou NH₃ en cas de combustion lente (*Echalar et al., 1998 ; Andreae and Merlet, 2001 ; Khalil and Rasmussen, 2003*). Parmi les ions mesurés dans les aérosols des feux de biomasse, on trouve également des fortes concentrations de Cl⁻ et K⁺ (*Allen and Miguel, 1995*). L'étude des trajectoires des masses d'air par modélisation et les images satellites montrent que les panaches de fumées affectent l'atmosphère à grande échelle sur l'Amérique du Sud et l'océan Atlantique Sud (*Hsu et al., 1996*). En particulier, les Andes boliviennes reçoivent directement les émissions de la partie basse du pays et de l'état de Rondônia au Brésil, qui subit une intense déforestation (*Artaxo et al., 1998*).

- Les volcans

Les Andes en tant que chaîne de subduction, sont une zone active où se manifestent des éruptions fréquentes (*Simkin et al., 1981*) ou de simples émissions de fumerolles. Les volcans sont de gros émetteurs de gaz, surtout SO₂, HCl et HF, avec des proportions variants

selon les volcans (*Tabazadeh and Turco, 1993 ; De Angelis and Legrand, 1994*). Un fort signal chimique peut être enregistré dans la neige après une éruption cataclysmique (*Hammer, 1980 ; Langway et al., 1995 ; Cole Dai et al., 1997*). En effet, lorsque le panache volcanique perce la tropopause, comme après l'éruption du Pinatubo aux Philippines en 1991 (*IPCC, 2001 ; Soden et al., 2002*), il alimente non seulement la troposphère, mais aussi la stratosphère en aérosol d'acide sulfurique dont la couche mettra plusieurs années à se vider (*Penner et al., 2001*). Dans la carotte de glace de l'Illimani, se superposant aux éruptions majeures dont on peut distinguer les dépôts troposphériques et les dépôts stratosphériques, on voit aussi un bruit de fond lié à l'activité volcanique ordinaire (*De Angelis et al., 2003*).

- Les activités anthropiques

C'est sans doute la source la plus complexe à cause de la multitude des polluants émis: SO₂, NO_x, HC par les combustions véhiculaires ; HF, HCl par les incinérations de plastiques ; des sulfures, métaux lourds (*Ferrari et al., 2001*) par les industries et l'exploitation minière, etc... Pour le soufre, en utilisant le modèle GOCART, la contribution anthropique dans les Andes est estimée pour l'année 1990 entre 40 et 60 % du sulfate présent dans l'atmosphère (*Chin et al., 2000*). A La Paz, la quantité de véhicules circulant a doublé de 1990 à 1999, dépassant les 140 000 véhicules (Ministère des Transports Bolivien). Par contre, il n'y a pas de centrales thermo-électriques alimentées au fuel ou d'incinérateurs d'ordures dans la région. L'énergie provient de centrales hydro-électriques de la COBEE (COMpañia Boliviana de Energia Electrica) situées dans la vallée du Zongo. L'activité minière dans les Andes a commencé pendant la période coloniale avec l'exploitation de l'argent à Potosi (*Gioda and Serrano, 1999*). Dans le secteur autour de La Paz et de l'Illimani, on trouve des mines d'étain, argent, or, cuivre et de nombreux filons de sulfures de fer, zinc et plomb (pyrite, blende, galène). En ce qui concerne les éléments trace sur l'Illimani, c'est en saison humide avec des facteurs d'enrichissement élevés que la contribution anthropique s'exprime le plus clairement (*Correia et al., 2003a, 2003b*). L'impact anthropique peut également être indirect par une perturbation des sources naturelles : intensification de l'érosion des sols par l'exploitation minière et les pratiques agricoles, feux de forêt induits par la déforestation et mise en culture de nouvelles plantes. L'un des intérêts de la carotte de glace de l'Illimani dans sa partie profonde est d'avoir pu archiver l'atmosphère pré-industrielle.

Chapitre II : Mesures, prélèvements et protocoles expérimentaux

Notre étude repose sur un ensemble de mesures météorologiques et d'analyses chimiques. Dans ce chapitre, nous allons décrire la manière dont ont été obtenues les données utilisées ainsi que les échantillons, de leur prélèvement jusqu'à leur analyse au laboratoire.

II.1- Le dispositif météorologique

Les données météorologiques utiles à notre étude se divisent en deux catégories : des données en continu sur le site de Plataforma Zongo et des observations et mesures plus ponctuelles lors de missions sur le site de l'Illimani.

II.1.1- Les mesures en continu à Plataforma Zongo

La vallée du Zongo est très bien documentée d'un point de vue météorologique, hydrologique et glaciologique (*Sicart, 1998 ; Soruco, 2001, 2002 ; ORE GLACIOCLIM, 2003*). Parmi les stations qui y ont été implantées, nous nous intéresserons particulièrement à celle de Plataforma Zongo située à 4750 m, au pied du glacier du Zongo sur le Huayna Potosi (cf localisation du Huayna Potosi sur fig. I.4). Nous parlerons plus en détail de ce site au paragraphe II.3 car il a également servi pour les prélèvements d'aérosols. Nous avons utilisé des données au sol mesurées par les appareils ainsi que des données en altitude issues de réanalyses (tab. II.1.1).

Tableau II.1 : Données météorologiques utilisées sur le site de Plataforma Zongo

Variable	Origine des données	Période d'étude
Pluviométrie journalière	- Pluviomètre de la COBEE	- De 1971 à 2003
	- Pluviomètre Géonor	- Du 21 octobre 2001 au 15 juillet 2003
Température de l'air, humidité, rayonnement, vitesse du vent	- Station MEVIS	- Du 1 ^{er} mai 2002 au 15 juillet 2003 (période des prélèvements d'aérosols)
Vent	- Réanalyses NCEP/NCAR	- Du 1 ^{er} mai 2002 au 15 juillet 2003 (idem)

- Pluviométrie

Le pluviomètre de Plataforma Zongo présente l'avantage d'être suivi depuis 1971 à des fins hydro-électriques par la COBEE (COMpañia Boliviana de Energia Electrica). Il s'agit d'un pluviomètre non conventionnel (diamètre 19 cm), relevé chaque matin par l'observateur de la compagnie. Ce relevé est effectué à 7h 00 du matin et les précipitations sont attribuées au jour précédent. La comparaison de ses valeurs mensuelles cumulées avec celles d'un pluviomètre totalisateur à la même altitude montre une sous-estimation des précipitations de

l'ordre de 20 % (*Sicart, 1998*). Plusieurs effets peuvent expliquer cet écart. La lecture manuelle est plus imprécise, les valeurs inférieures à 0,5 mm sont difficilement lues. Le pluviomètre fait obstacle au vent, certaines gouttes d'eau qui auraient dû y tomber sont déviées de leur trajectoire. Cet effet est amplifié par la faible surface de captage.

En conséquence, d'autres données pluviométriques seront utilisées, celles d'un pluviomètre Géonor (forme conique, à auget basculeur), sur le site voisin de Charquini, à la même altitude à 15 minutes de marche, au pied de la moraine du glacier de Charquini (*Lejeune et al., 2003*). Le système enregistre les précipitations à partir de 0,1 mm avec un pas de temps demi-horaire et est équipé d'un système briseur de vent qui a l'avantage de minimiser cette perturbation. Cependant, ce matériel installé pour un projet du PNRH (Programme National de Recherche en Hydrologie) n'a fonctionné que du 21 octobre 2001 au 20 juillet 2003 avant d'être déplacé sur la moraine du glacier Zongo.

Les résultats des précipitations journalières sur les 3 années hydrologiques de l'étude sont exposés dans l'annexe B et au paragraphe III.1.2.

- Station MEVIS

La station MEVIS implanté sur le site de Plataforma Zongo est suivie par l'IRD depuis une dizaine d'années. Il s'agit d'une station météorologique THIES-CLIMA modèle : DL15 V2.00 qui possède les capteurs suivants (*Soruco, 2002*):

- sonde de température (Thies, Hygro-Thermogebler 1.1005.51.515) située à 190 cm du sol
- sonde d'humidité relative (Thies, Hygro-Thermogebler 1.1005.51.515) à 190 cm du sol
- pyranomètre courtes longueurs d'ondes (Thies, Pyranometer CM3 7.1415.03.000) situé à 155 cm du sol, orienté vers le ciel
- anémomètre (Thies, Windgeber 2.1235.00.000) situé à 230 cm du sol

L'alimentation en énergie est assurée par une batterie de 12,5 V couplée avec un panneau solaire (3W). Nous disposons des moyennes demi-horaires et journalières de la température sèche, l'humidité de l'air, du rayonnement solaire incident et de la vitesse du vent. Les données sont disponibles du 1^{er} septembre 2001 jusqu'au 31 août 2003 avec une seule lacune du 29 au 31 août 2002.

- Réanalyses de vent NCEP

Les mesures de vent précédentes sont très influencés par la topographie : direction des vents canalisée par la vallée qui est d'orientation NE-SW, vitesse perturbée par l'effet de col. En conséquence, pour connaître l'origine des masses d'air au dessus du site, nous avons plutôt utilisé les réanalyses NCEP-NCAR (projet reanalysis 1) du National Center for Environmental Predictions. La couverture spatiale de ces réanalyses correspond à une grille de 144 x 73 points de 2,5° de côté (entre 90°N et 90°S, et entre 0°E et 357,5°E) et leur pas de temps est de 6 heures. Bien que ces réanalyses soient les résultats de modélisations météorologiques (calées sur des mesures au sol ou satellitaires), nous les considérerons dans notre étude comme des données. Nous avons travaillé d'abord avec des réanalyses de vent brutes obtenues à la position du site et ensuite avec des rétrotrajectoires à 3 jours calculées à partir de ces mêmes réanalyses et un modèle de circulation atmosphérique.

Les réanalyses brutes ont été téléchargées avec l'aide de V. Favier sur <http://www.cdc.noaa.gov/cdc/data.ncep.reanalysis.html>. Nous avons utilisé les moyennes journalières de U et V pour la période du 1^{er} mai 2002 au 31 juillet 2003, à deux niveaux de pression qui encadrent l'altitude réelle du site : P= 400 hPa correspondant à une altitude

théorique équivalente de 6900 m et $P = 600$ hPa correspondant à 4200 m. U est le vent zonal (négatif en provenance de l'Est) et V le vent méridien (négatif en provenance du Nord). Les composantes de U et V à la position du site d'étude (Plataforma Zongo = 16,25°S 68,17°W) ont été obtenues à partir d'une interpolation linéaire des 4 pixels les plus proches (pixel 1 = 15°S 70°W ; pixel 2 = 15°S 67,5°W ; pixel 3 = 17,5°S 70°W ; pixel 4 = 17,5°S 67,5°W). La vitesse est calculée par la norme du vecteur vent, sommation des deux composantes. L'origine du vent est la direction d'où vient le vent. La convention est de compter les angles de 0 à 360° à partir du Nord dans le sens des aiguilles d'une montre (fig. II.1).

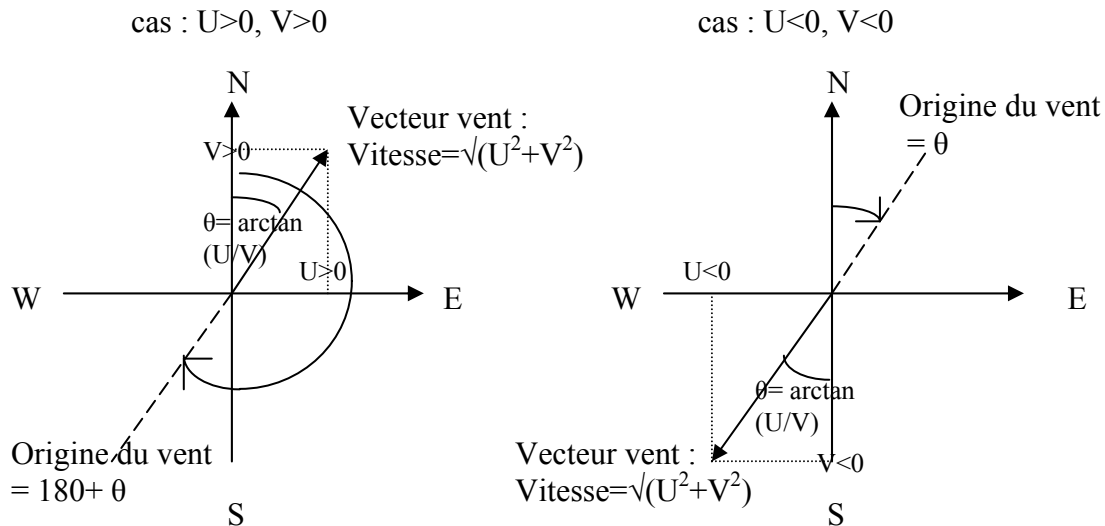


Figure II.1 : Calcul de la vitesse et de l'origine du vent d'après les composantes zonales U et méridiennes V issues des réanalyses NCEP

Vitesse = $\sqrt{U^2 + V^2}$, Origine du vent = $\arctan(U/V)$ si U et $V < 0$; $360 + \arctan(U/V)$ si $U < 0$ et $V > 0$; $180 + \arctan(U/V)$ dans les autres cas

Des rétrotrajectoires ont ensuite été calculées sur <http://www.arl.noaa.gov/ready.html> avec en entrée les réanalyses NCEP/NCAR et en utilisant le modèle Hysplit. Les effets topographiques et de convection sont mal pris en compte par ce modèle. Le site de Plataforma Zongo est placé à 1500 m dans les simulations. En conséquence, les rétrotrajectoires ont été réalisées à 1000 m AGL (Above Ground Level) de façon à être assez proche de la surface, à 5000 m AGL de façon à être à l'altitude des glaciers et à 10000 m AGL de façon à détecter les vents zonaux dans la haute troposphère. Les résultats diffèrent largement selon l'altitude, il y a en effet un découplage des circulations (cf fig. I.12). Bien que ces « données » de rétrotrajectoires soient très incertaines (Stohl, 1998), elles constituent notre seule information sur l'origine des masses d'air. Les rétrotrajectoires ont été calculées à 5 jours mais nous avons considéré la position des masses d'air à 3 jours (choix arbitraire car la rétrotrajectoire n'est pas forcément linéaire) en la caractérisant par une mesure angulaire (fig. II.2). La mesure a été effectuée directement au rapporteur entre 0 et 360° par rapport au Nord (sens des aiguilles d'une montre), à 5° près. Nous avons réalisé 247 rétrotrajectoires, tous les 2 jours (à 00:00 UTC) ou tous les jours pour certaines périodes particulières.

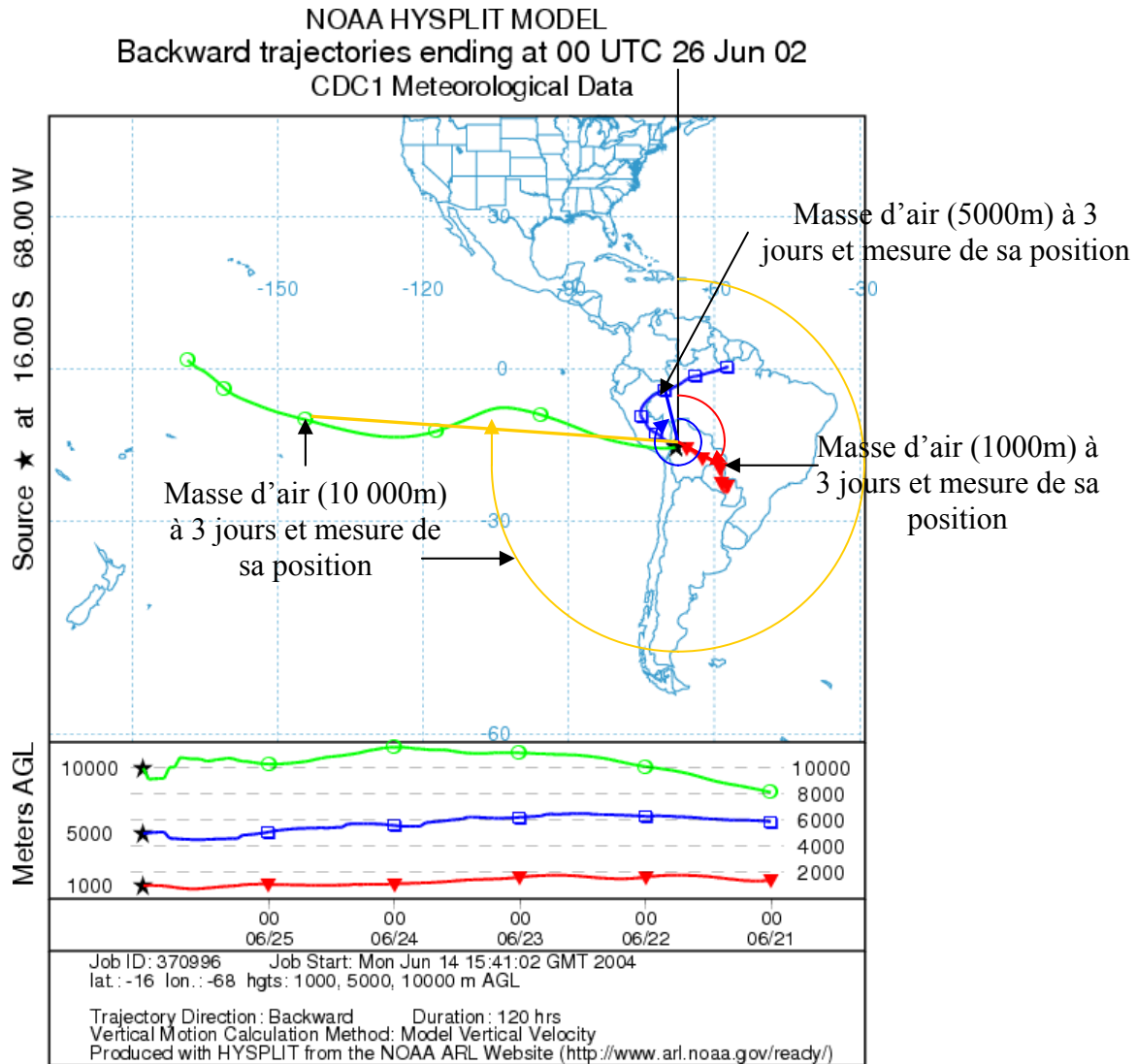


Figure II.2 : Exemple de rétrotrajectoires à 5 jours obtenues par le modèle Hysplit et mesure de la position des masses d'air à 3 jours
(étoile= position du site de Plataforma Zongo, chaque symbole représente la position de la masse d'air le jour précédent pour l'altitude considérée)

II.1.2- Le matériel portable sur l'Illimani

Selon la date, la durée et les objectifs spécifiques des différents séjours sur l'Illimani, un dispositif météorologique complet ou allégé a été transporté sur le site (tab. II.2).

- Conditions d'accès sur le site

La montée sur le site d'altitude de l'Illimani s'effectue en 2 jours depuis le village de Pinaya, situé à 4 heures de La Paz. Le camp de Nido de Condores à 5500 m est atteint au bout de 6 heures. Le lendemain, la marche sur le glacier durait de 4 à 6 heures, selon le chargement, la fatigue et les conditions de la saison. Après le passage d'une crevasse et une section assez redressée, on quittait alors la voie normale vers la gauche pour atteindre le

plateau sommital à 6340 m entre le Pico Sur et le Pico Central (fig. II.3). Une ascension et un séjour sur l'Illimani sont racontés en annexe F. Ces conditions d'accès difficiles ont limité le nombre de campagnes. Au cours de cette thèse, 6 missions ont été réalisées sur l'Illimani.

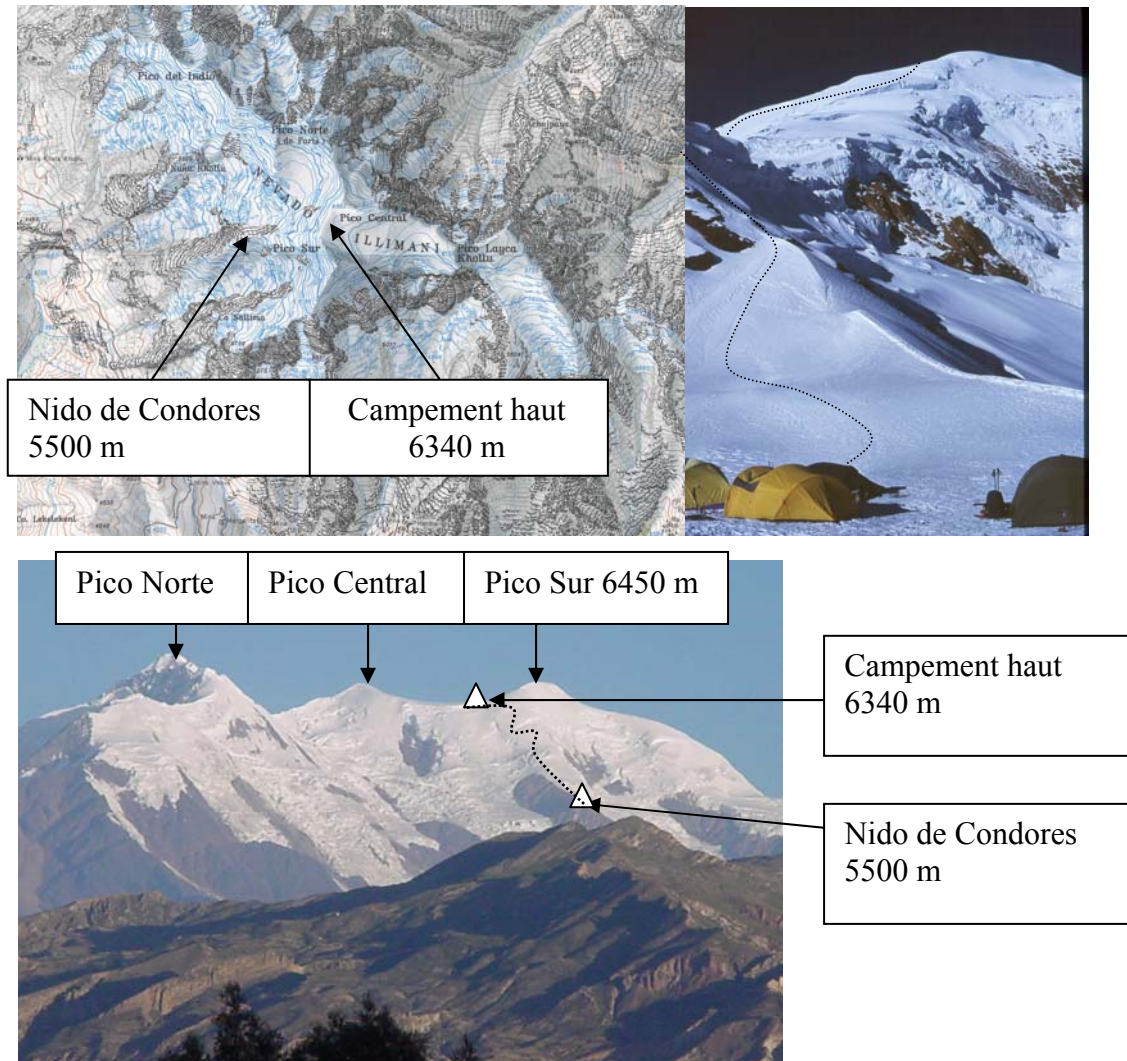


Figure II.3 : De Nido de Condore au campement haut par la face Ouest de l'Illimani (carte Deutschen AlpenVerein 1987, photos de B. Pouyaud)

Tableau II.2 : Nature du dispositif météorologique lors des différentes missions sur l'Illimani

Dates	Observations météorologiques	SAMA	Lysimètres
Mai 2001 (du 21 au 26)	Journalières	Présente	7
Février 2002 (du 18 au 20)	Horaires		
Mai 2002 (du 5 au 16)	Horaires	Présente (en panne la nuit)	7
Mai- Octobre 2002 (du 16/05 au 23/10)		Présente (en marche jusqu'au 4 juin)	
Octobre 2002 (du 23 au 26)	Journalières		4
Juillet 2003 (du 11 au 14)	Journalières		4

- Observations météorologiques

Nous avons utilisé des fiches Météo France prêtées par le CEN (Centre d'Etude de la Neige), qui fournissent, avec un pas de temps horaire: la force et l'origine du vent, la visibilité, la nébulosité sur un échelle de 0 à 10, le type de nuages, l'heure de début et fin d'éventuelles précipitations, la température de l'air à l'ombre et de la neige en sub-surface. L'état de la surface est également important car il permet de juger de la variabilité spatiale, la présence de sastrugis favorise la filtration par le vent (*Waddington et al., 1996*). Pour la température, nous avons utilisé un thermomètre digital. Celle de l'air a été mesurée en agitant le capteur à l'abri de la radiation et celle de la neige de surface en enfouissant légèrement et horizontalement le capteur dans le premier centimètre. Les relevés de vent et de température, l'estimation visuelle de la nébulosité servent à vérifier ou corriger les valeurs de la SAMA. Pour chaque mission, ces observations sont consignées dans les rapports de terrain (*Wagnon and Berthier, 2001 ; Wagnon, 2002 ; Bonnaveira and Wagnon, 2002 ; Bonnaveira and Soruco, 2002 ; Bonnaveira and Wagnon, 2003*)

- SAMA (Station Automatique Météorologique d'Altitude)

Le dispositif, ses conditions de fonctionnement et son installation sont décrits dans Wagnon et al (2003). La SAMA a été installée sur une surface plate, légèrement décalée par rapport aux sites de prélèvements de neige, pour ne pas les contaminer. Elle composée d'un trépied sur lequel sont fixés différents capteurs (fig. II.4): appareils classiques de météorologie ainsi que de pyranomètres et pyrgéomètres pour la mesure du bilan radiatif (tab. II.3). Pendant le temps de son fonctionnement en mai 2002, nous avons pu observer une perturbation engendrée par le givre ou l'humidité, en particulier lorsque les capteurs de radiation étaient couverts de givre ou que la ventilation de l'hygrothermomètre se bloquait. Le boîtier mémoire a enregistré des moyennes demi-horaires de mesures effectuées toutes les 10 secondes. L'énergie était fournie par une batterie rechargée le jour par un panneau solaire. Un deuxième panneau solaire assurait la ventilation de l'hygrothermomètre.

La SAMA a fonctionné normalement pour la mission de mai 2001. Elle a été remontée en mai 2002 pour y rester jusqu'à la fin de la saison sèche, dans le but d'avoir un enregistrement sur toute la saison sèche. Cependant, lors de cette mission, la batterie trop froide s'est vidée et ne parvenait pas à se recharger donc il n'y a pas eu de données pendant la nuit. Avant la fin de la mission, la batterie a été remplacée le 14 mai. Malheureusement dès le 4 juin, la SAMA est retombé en panne, cette fois-ci à cause des panneaux solaires mais nous n'étions plus sur le site. Elle est donc restée là-haut jusqu'à la mission d'octobre 2002. A cette date, la SAMA a été retrouvée complètement désarticulée avec les bras des appareils cassés sous le poids du givre accumulé et la force du vent (fig. II.5). La SAMA n'a pas été remontée lors des missions suivantes. Nous ne disposons donc de mesures que du 21 au 26 mai 2001 et du 5 mai au 4 juin 2002 (mais seulement le jour du 5 au 14 mai).

Les données de la SAMA permettent de résoudre l'équation du bilan énergétique. Pour une surface froide et non fondante, le bilan énergétique s'exprime par:

$$R + H + LE + G = 0 \text{ (en } W.m^{-2}\text{)}, \quad (\text{Wagnon et al., 2003}) \quad (1)$$

les flux vers la surface étant comptés positivement, où R est le bilan radiatif toutes longueurs d'onde, H le flux turbulent de chaleur sensible, LE le flux turbulent de chaleur latente (chaleur latente de sublimation dans le cas des glaciers tropicaux d'altitude) et G le flux conductif dans la neige.

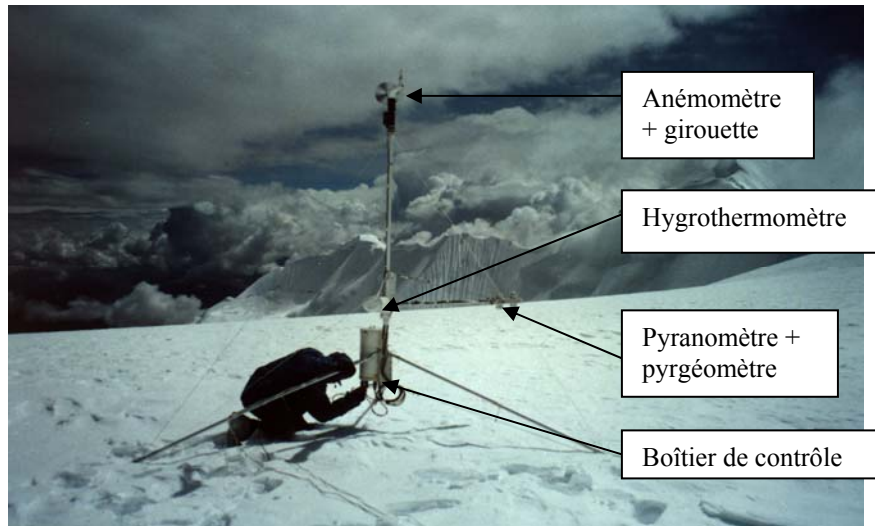


Figure II.4 : La SAMA en marche en mai 2002 (photo d'H. Bonnaveira, P. Wagnon en action)

Tableau II.3 : Liste des appareils équipant la SAMA (d'après *Wagnon et al., 2003*)

Variable mesurée	Appareil de mesure	Barre d'erreur (selon le constructeur)
T de l'air, °C	Hygro-thermomètre Vaisala (0.9m)	+/- 0.2 °C
RH, humidité relative, %	Hygro-thermomètre Vaisala (0.9m)	+/- 2 %
u, vitesse du vent, m/s	Anémomètre Young (2.4/2.5m)	+/- 0.3 m/s
Origine du vent	Girouette Young (2.4/2.5m)	+/- 3°
S, bilan courtes longueurs d'ondes, W.m ⁻²	Pyranomètre Kipp&Zonen CM3 (0.85m) 0.305< λ <2.8 μ m	+/- 3%
L, bilan grandes longueurs d'ondes, W.m ⁻²	Pyr géomètres Kipp&Zonen CG3 (0.85m) 5< λ <50 μ m	+/- 3%
R, bilan radiatif net, W.m ⁻²	= S+L	de +/- 3% à +/- 10%

$S = S_{\downarrow}$ (radiation solaire incidente) - S_{\uparrow} (radiation solaire réfléchie) ; $L = L_{\downarrow}$ (radiation atmosphérique incidente) - L_{\uparrow} (radiation du sol) ; $R = S + L$.

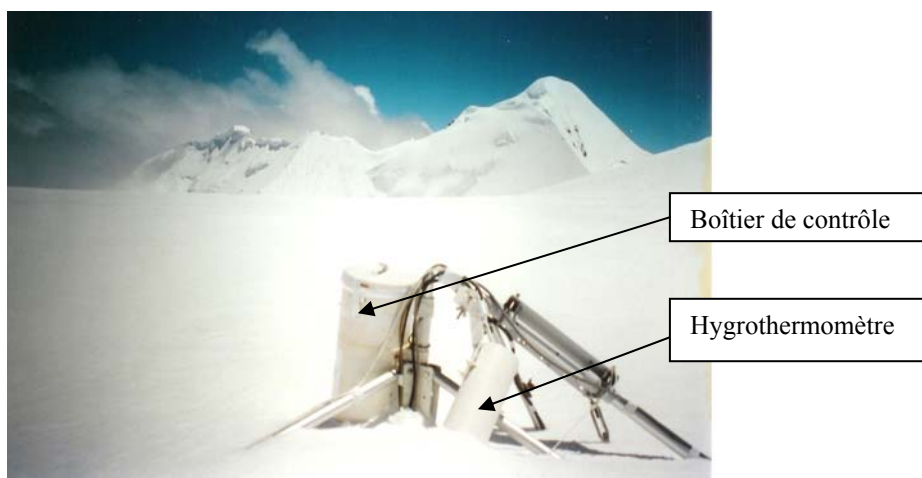


Figure II.5 : Etat de la SAMA retrouvée en octobre 2002 (photo d'H. Bonnaveira)

R, le bilan radiatif est donné directement par la somme des 4 radiations mesurées :

$R = S_{\downarrow} - S_{\uparrow} + L_{\downarrow} - L_{\uparrow}$, où S_{\downarrow} est la radiation solaire (short-wave) incidente, S_{\uparrow} la radiation solaire (short-wave) réfléchie, L_{\downarrow} la radiation atmosphérique incidente (long-wave) et L_{\uparrow} la radiation du sol (long-wave)

$H + LE$, les flux turbulents peuvent être estimés par la méthode des gradients ou la bulk method (*Wagnon, 1999*). Ils sont déduits des profils verticaux de température, d'humidité relative et de vitesse de vent dans la couche limite de surface. Dans notre cas précis, ces variables n'ont été mesurées qu'à une seule hauteur par la SAMA. On parvient à une approximation de ces flux en n'utilisant qu'un seul niveau de mesure et en estimant les conditions de surface. Pour décrire l'état de la surface, on utilise la température de surface T_s , déduite de la mesure de la radiation du sol L_{\uparrow} (loi de Stefan-Boltzman), l'humidité de surface q_s , calculée dans le cas d'un air saturé et une vitesse de vent de surface $u = 0$. Ces valeurs de surface sont en fait affectées à des hauteurs différentes de zéro et appelées longueurs de rugosité de surface, respectivement z_{0T} , z_{0q} et z_{0m} que l'on peut considérer égales. Ce paramètre peut être calé à partir des mesures directes de sublimation par les lysimètres (voir paragraphe suivant). En utilisant les données de la SAMA, on peut alors calculer les flux turbulents au pas demi-horaire.

G, le flux conductif dans la neige est calculé comme résidu de l'équation (1) du bilan énergétique.

Les résultats correspondants (*Wagnon et al., 2003*) seront détaillés au paragraphe III.1.3, en particulier le taux de sublimation déduit du flux turbulent de chaleur latente.

- Lysimètres

Les lysimètres sont des récipients cylindriques en plastique transparent de 360 cm² pour 10 cm de profondeur. Ils ont été remplis de neige le premier jour de la mission, laissés à la surface, de préférence affleurants et pesés tous les jours suivants, matin et soir, avec une précision de 1 g (ce qui correspond à 0,03 mm d'équivalent eau). Une augmentation de masse signifie un apport, par précipitation, transport éolien, ou dépôt de givre alors qu'une diminution de masse correspond à une perte de neige, soit par érosion éolienne, soit par sublimation. En particulier, pour les jours avec vent faible, sans précipitation, ni brouillard givrant, c'est-à-dire par un temps beau et sec, la sublimation est le seul facteur agissant. Les pesées des lysimètres permettent alors d'estimer la lame d'eau sublimée. Utilisés en parallèle de la SAMA, ils permettent la calibration du paramètre de rugosité de surface (voir paragraphe précédent). Utilisés sans la SAMA, ils correspondent au dispositif minimum pour avoir une idée du taux de sublimation entre 2 dates bien précises. En mai 2001, les lysimètres étaient complètement enfouis pour respecter le mieux possible la surface. En mai 2002, le vent a fortement perturbé la neige des lysimètres. Par conséquent, pour toutes les missions suivantes, les lysimètres étaient simplement posés en surface, sauf lors de la dernière mission de juillet 2003 où la surface croûtée limitait les effets du vent.

II.2- Les missions de prélèvements de neige sur l'Illimani

Au cours des mêmes missions sur l'Illimani, des prélèvements de neige ont été réalisés. Selon la durée et les objectifs, il s'agissait de prélèvements ponctuels via des puits

profonds (2 à 3 m) ou des prélèvements de surface (30 à 50 cm) plus réguliers dans le temps, mais bien souvent les deux à la fois, car on ne peut pas monter sur l'Illimani aussi facilement et fréquemment que l'on voudrait. Au total, 930 échantillons ont été recueillis pour l'analyse de la chimie et des isotopes (tab. II.3).

Tableau II.3: Bilan des prélèvements effectués au cours des différentes missions sur l'Illimani

Dates des missions	Prélèvement chimie-isotopes sur des puits profonds	Prélèvement chimie-isotopes sur neige de surface	Autres prélèvements à titre prospectif
Mai 2001 (du 18 au 26)	-	240 échantillons sur 11 puits peu profonds	-
Février 2002 (du 17 au 21)	100 échantillons jusqu'à 2m	21 éch. de précipitations fraîches	Aldéhydes *
Mai 2002 (du 3 au 17)	88 éch. jusqu'à 2m 90	200 éch. sur 9 puits peu profonds 28 éch. de suivi de surface	Aldéhydes * ⁷ Be **
Juin 2002 (les 13-14)	-	20 éch. sur 1 puits peu profond	-
Octobre 2002 (du 22 au 26)	75 éch. jusqu'à 2m 70	-	-
Juillet 2003 (du 10 au 14)	150 éch. jusqu'à 3m	8 éch. de suivi de surface	Aldéhydes

* Les mesures d'aldéhydes (formaldéhyde HCHO et acétaldéhyde CH₃CHO) sont à notre connaissance les seules dans la neige andine (*Le Corre, 2003*).

** Les mesures de ⁷Be (*Pourchet et al., 1998*) n'ont rien donné.

II.2.1- Déroulement type d'une mission de prélèvements

- Préparation des tubes à échantillons

Préalablement à chaque mission, le lavage des tubes à échantillons s'est fait en salle blanche au LGGE. En mai 2001, nous avons utilisé des accuvettes de type Coulter. Celles-ci étaient rincées trois fois à l'eau milliQ (18,2 MΩ) avec agitation. Mais leur volume trop faible obligeait à faire un échantillon de neige différent pour la chimie de la fraction soluble (LGGE, cette thèse) et pour les isotopes stables de l'eau (LSCE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, F. Vimeux). De plus, de nombreuses accuvettes ont été cassées pendant le transport. Pour les missions suivantes, nous avons opté pour des tubes de chimie de 50 ml (cylindriques à bouchon vissable). Le lavage des tubes s'est alors fait par trois passages dans le four à micro-ondes dans un bain d'eau milliQ. Les tubes étaient séchés sous la hotte à flux laminaire, refermés puis emballés sous double gaine plastique par paquet de 25. Les outils de prélèvements: grattoir coudé, plaque horizontale et réglet en inox ont été lavés dans un bac à ultra-sons. L'emballage final comprenait également pour chaque sac : 25 tubes, 6 gants en polyéthylène (2 pour celui qui prélève, 2 pour celui qui emballe, 2 de rechange) et un paquet de parafilm prédécoupé.

- Installation sur le site

Une balise était laissée à la fin de chaque mission. Elle avait pour but d'indiquer l'accumulation nette par son émergence (fig. II.6) et repérer exactement le site principal des prélèvements précédents ($16^{\circ} 39' 0,2''\text{S}$ et $67^{\circ} 47' 5,3''\text{W}$). La plupart des missions ayant eu lieu principalement en saison sèche, le vent venait de l'Ouest. Il suffisait en général d'avancer de quelques mètres vers l'Ouest pour être sûr de travailler dans une zone propre, non contaminée par les pelletages précédents. Comme pendant le carottage en 1999, le campement a été installé à une centaine de mètres pour éviter toute souillure de la neige. Un deuxième site dit secondaire situé à une quinzaine de mètres, permettait d'étudier la variabilité spatiale. En mai 2001, un autre site dit « site lointain » a été échantillonné, il est situé de l'autre côté de la ligne de crête du col. Une cave à froid était creusée en arrière du site principal pour la conservation des échantillons une fois conditionnés. La SAMA et les lysimètres étaient positionnés de façon à ne pas contaminer la neige des deux sites (fig. II.7).

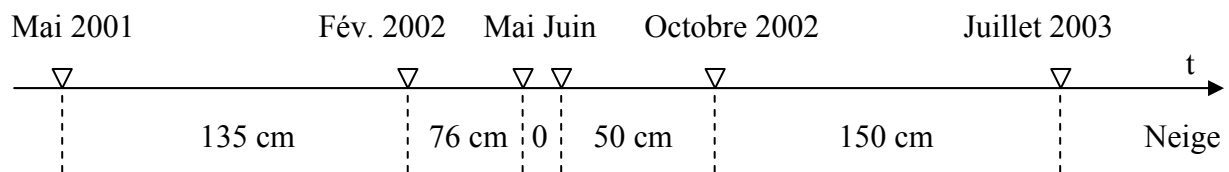


Figure II.6 : Chronologie des missions et accumulation nette mesurée entre elles par les balises

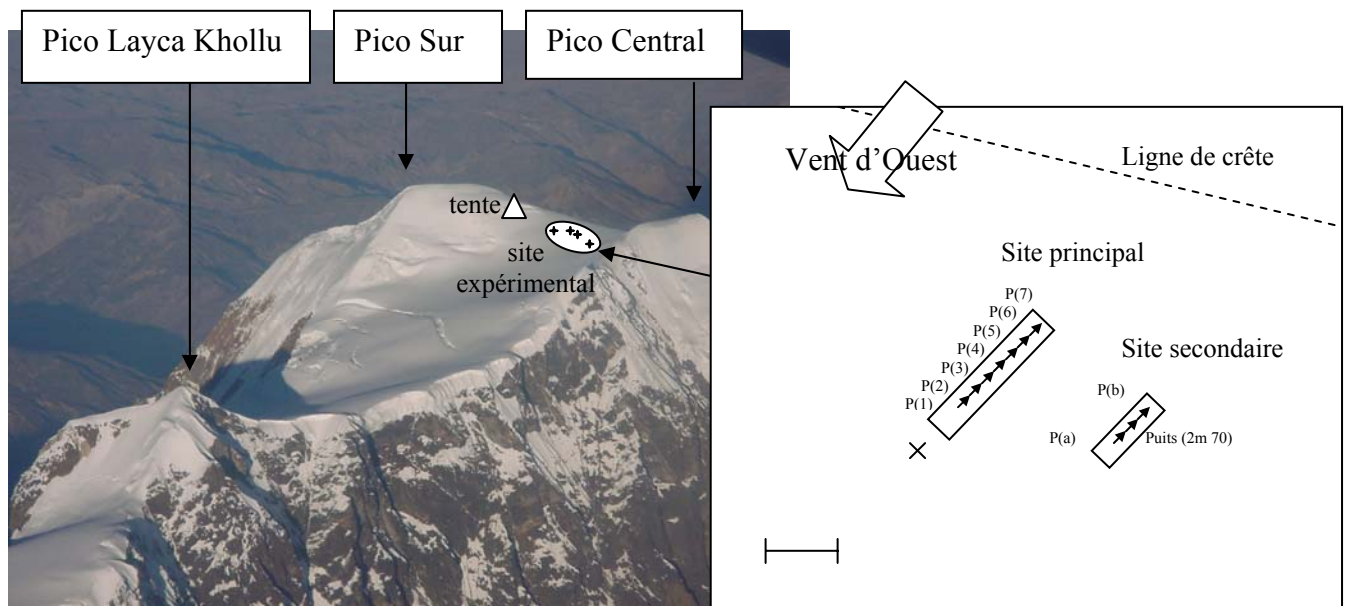


Figure II.7 : Vue aérienne du site expérimental par le versant NE (photo de B. Pouyaud) et disposition de mai 2002

P(1) à P(b)= numéro des puits peu profonds

- Protocole de prélèvement de neige pour l'analyse chimie- isotopes

Le protocole de prélèvement était le même pour les puits profonds et les puits peu profonds. Pendant la mission de mai 2001, il y avait deux séries de prélèvements parallèles en

accuvettes, l'un pour la chimie et l'autre pour les isotopes stables de l'eau. A partir de la mission de février 2002 et l'utilisation des tubes (au lieu des accuvettes), le même échantillon a pu servir pour les deux analyses. Les puits étaient creusés à la pelle et au piolet (en cas de couches dures dans les puits profonds). Le prélèvement s'effectuait sur la face du puits à contre-exposition du soleil pour éviter la chaleur et la lumière et à l'abri du vent pour ne pas contaminer soi-même la neige. Les deux personnes mettaient les gants en polyéthylène emballés dans la gaine. Avec un grattoir coudé en inox, le préleveur enlevait une tranche de neige d'environ 50 cm éventuellement salie par la pelle. Il installait le réglet vertical pour pouvoir lire la profondeur et introduisait la plaque horizontale à la profondeur souhaitée en commençant par la surface. La neige au-dessus de la plaque était poussée dans le tube avec le grattoir coudé (fig. II.8). S'il y avait une particularité dans la stratigraphie, on la notait sur le carnet de terrain. Une fois le tube rempli et fermé, la deuxième personne collait l'étiquette numérotée (n° du puits et profondeur), étanchéifiait le bouchon avec du parafilm, enrobait le tube de papier aluminium pour empêcher l'action de la lumière puis le remettait dans sa gaine plastique. A la fin de la série, la gaine était agrafée et placée dans la cave à échantillons.

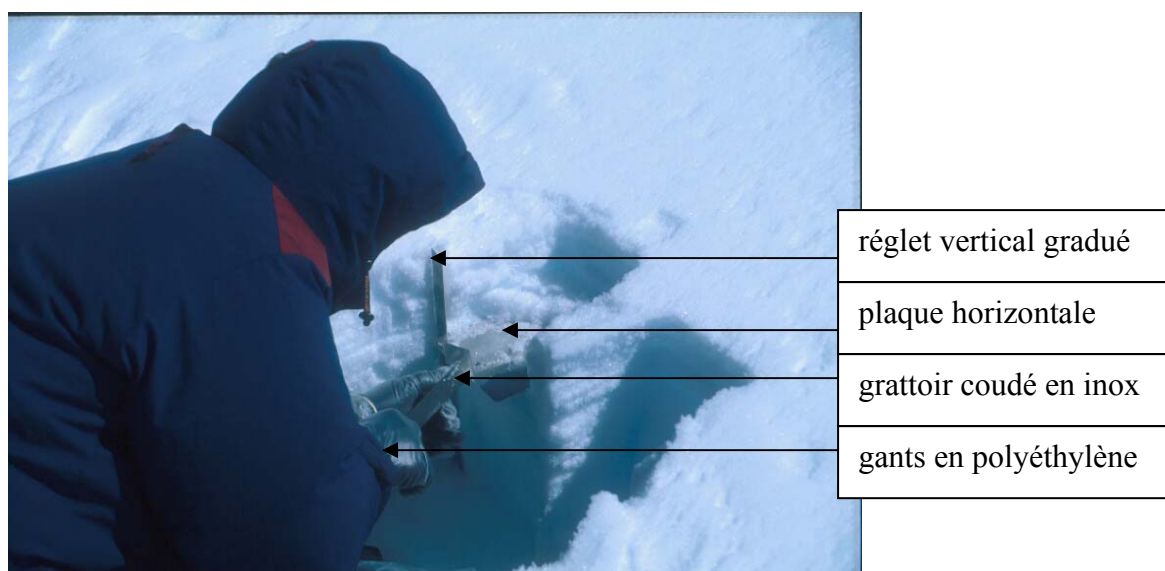


Figure II.8 : Prélèvement de neige pour l'analyse chimique sur un puits peu profond en mai 2001 (photo d'E. Berthier, P. Wagnon au prélèvement)

Quelques problèmes ont été rencontrés au cours des prélèvements :

- des couches de glace plus dures ont parfois empêché d'enfoncer la plaque exactement à la profondeur voulue, surtout dans les puits profonds échantillonnés à haute résolution (juillet 2003 en particulier). Dans ce cas la profondeur réelle était notée.
- un saupoudrage de neige balayée a pu se produire en cas de vent fort, en particulier pour les prélèvements des puits peu profonds (P(V), P(VII) en mai 2001, P(1) en mai 2002, P(8) en juin 2002). Une partie du matériel, parafilm et étiquettes, pouvait également s'envoler.
- l'engourdissement des mains par le froid rendait les gestes moins précis. La durée de prélèvement d'un puits peu profond était de 30 minutes environ, ce qui était très pénible en mai 2001 et juin 2002 où des puits ont été prélevés le matin.
- en cas de forte radiation, comme en février 2002 et octobre 2003, la neige était fondante sur la plaque de prélèvement.

- Descente, transport et analyse des échantillons

A la fin des missions, le matériel scientifique ainsi que les provisions non utilisées étaient enfouies après inventaire, à l'emplacement de la cave à échantillons avec une pastille Recco (réflecteur d'ondes utilisé pour les recherches de victimes d'avalanches), en prévision de la future mission. En février 2002, suite aux très mauvaises conditions météorologiques, nous avons aussi laissé sur place les échantillons qui n'ont été descendus qu'en mai 2002. A chaque fois, la position GPS était soigneusement notée. Une balise en donnait l'emplacement exact. Afin d'éviter tout risque de fonte des échantillons, la descente se faisait à la tombée de la nuit pour la partie englacée et de nuit après Nido de Condores dans une caisse isotherme avec l'aide de porteurs. Un 4X4 récupérait l'équipe à Pinaya avec une glacière chargée d'eutectiques (« glace bleue ») et rentrait aussitôt à La Paz pour mettre les échantillons en lieu sûr dans un congélateur. Pour le transport en avion des échantillons, nous tapissions la caisse isotherme d'eutectiques et placions les échantillons au centre. Nous la laissions 2 jours dans une chambre froide, normalement utilisée pour les sorbets, pour qu'elle soit bien imprégnée de froid. Le temps maximum de transport a été de 48 heures en comptant toutes les correspondances. Un logger de température placé au retour de la mission de mai 2001 a montré que la température n'était pas remontée au dessus de 0°C. Les échantillons étaient transférés dès que possible dans les chambres froides des entrepôts Stef au Fontanil. Le stockage a été de courte durée, les analyses de chimie ont été faites dans la foulée.

L'analyse des ions majeurs a été faite dans la salle blanche du LGGE par chromatographie ionique (voir détails de la technique au paragraphe II.4). Les échantillons de neige étaient mis à fondre le jour de l'analyse. Nous avons retiré le papier aluminium entourant les tubes dès le début de la fonte alors que le parafilm au niveau du bouchon n'était enlevé qu'au dernier moment. Pour injecter l'échantillon, nous avons utilisé une seringue en plastique munie d'une aiguille fine, rincée trois fois entre chaque échantillon. Les restants d'échantillons ont été conservés dans des bouteilles à bouchon conique pour la mesure des isotopes stables de l'eau et envoyés au LSCE.

II.2.2- Prélèvements de neige dans les puits profonds

La profondeur et la résolution d'échantillonnage de chaque nouveau puits profond ont été choisies d'après les valeurs des balises et en fonction de la longueur de recouvrement et de la précision souhaitée (tab. II.4). Les profils chimiques des puits profonds sont présentés en annexe C et discutés au chapitre III.2.

Le puits profond a servi aussi pour d'autres mesures :

- la densité se calculait en extrayant le long du puits, des carottes de 20 ou 60 cm dans un cylindre en PVC et que l'on pesait ensuite.
 - la stratigraphie détaillée consistait en un relevé précis de la nature, la taille des cristaux, la dureté des couches sur une échelle de 1 à 5 et la présence de couches de glace de regel.
 - un profil de température a également été réalisé sur le puits profond de 3 m de juillet 2003, en plantant le thermomètre digital tous les 10 cm. Dans ce cas, nous avons effectué la mesure sur une paroi du puits fraîchement mise à nue pour éviter le ré-équilibre thermique.
- Ces informations sont consignées dans les rapports de terrain (*Wagnon et Berthier, 2001 ; Wagnon, 2002 ; Bonnaveira et Wagnon, 2002, 2003 ; Bonnaveira et Soruco, 2002*).

Tableau II.4 : Caractéristiques des différents puits profonds creusés

Date des puits	Accumulation mesurée	Profondeur	Résolution du prélèvement	Caractéristiques physiques de la neige
18-20 Fév. 2002	135 cm depuis mai 2001	200 cm	2 cm	Densité, stratigraphie
10-12 Mai 2002	76 cm depuis février 2002	290 cm	2 cm (de 0 à 100 cm) puis 5 cm	Densité, stratigraphie détaillée
24-25 Oct. 2002	50 cm depuis mai 2002	270 cm	2 cm (de 0 à 30 cm) puis 4 cm	Densité, stratigraphie
12-13 Juil. 2003	150 cm depuis octobre 2002	300 cm	2 cm	Densité, stratigraphie détaillée, profil de T°C

II.2.3- Prélèvements de neige de surface

En ce qui concerne la neige de surface, il s'agissait de puits peu profonds de 30 à 50 cm répétés dans le temps (notés P(N° du puits) : cf disposition sur fig II.7), de prélèvements d'événements de précipitations fraîches (notés E1 à E5) et de suivi du premier centimètre de surface. La fréquence et la résolution des prélèvements (tab. II.5) ont dépendu de la durée du suivi et de la précision souhaitée. Le prélèvement du premier centimètre de surface se faisait sans réglet, juste par raclage de la surface (fig. II.9). L'état de la surface était noté sur le carnet de terrain: croûte de sastrugis, neige fraîche ou neige transportée. Nous avons eu aussi l'occasion d'échantillonner du « givre » présent sur les haubans en nylon de la SAMA (voir fig. III.3.5) et sur les balises en mai 2002. Un réel prélèvement de givre aurait nécessité un dispositif spécifique plus complexe (*Voisin et al., 2000*). Ces prélèvements visaient à une exploration de la composition chimique du givre en vue éventuellement de mettre en place un protocole plus adapté. Les résultats de la chimie de la neige de surface sont présentés en annexe D et au chapitre III.3.

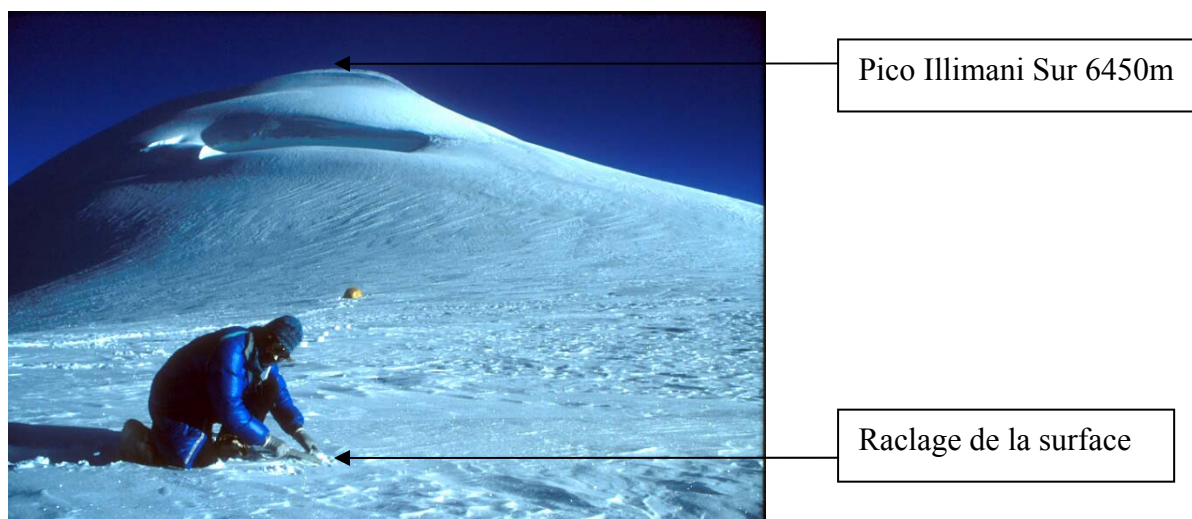


Figure II.9 : Prélèvement chimie- isotope du premier centimètre de surface en mai 2002 (photo de P. Wagnon, H. Bonnaveira au prélèvement)

Tableau II.5 : Caractéristiques des prélèvements de neige de surface

Date mission	Prélèvements de surface	Fréquence	Résolution
Mai 2001	- P(I) à P(VIII) sur site principal - P(A), P(B) et P(X) sur sites proche et lointain	-2 fois par jour -en début et fin de séjour	1 cm (de 0 à 10 cm) puis 2 cm (de 10 à 30 cm)
Février 2002	- E1 à E5: 5 événements de précipitations fraîches	A chaque précipitation	Toute la couche précipitée
Mai 2002	- P(1) à P(7) sur site principal - P(a) et P(b) sur site secondaire -Neige du 1 ^{er} centimètre	-1 fois tous les 2 jours -en début et fin de séjour - 2 fois par jour	1 cm (de 0 à 10 cm) puis 2 cm
Juin 2002	P(8) sur site principal	1 seule fois	1 cm (de 0 à 10 cm) puis 2 cm
Juillet 2003	- Neige de surface	En début et fin de mission	Variable de 0,5 cm à 2 cm

II.3- Les prélèvements d'aérosols atmosphériques à Plataforma Zongo

Le projet de monter un système de prélèvement d'aérosols est apparu en cours de thèse, à la suite des premiers résultats des analyses sur l'Illimani. Le site idéal aurait été celui même des prélèvements de neige. Cela nous aurait obligés à porter énormément de matériel lourd au sommet de l'Illimani, à effectuer uniquement des pompages ponctuels, sans être certains de réussir (problèmes de froid et de panneaux solaires). Nous avons donc choisi de travailler sur le site voisin de Plataforma Zongo.

II.3.1- Choix du site de Plataforma Zongo

Situé à 16° 15'S, 68° 10'W, 4750 m d'altitude, Plataforma Zongo (fig. II.10) est le débouché de la longue vallée du Zongo qui traverse le flanc Est des Andes boliviennes, depuis les basses terres amazoniennes jusqu'au point culminant du Huayna Potosi dont le glacier est bien étudié (*Wagnon, 1999 ; Sicart, 2002*). Un autre site voisin (à 2 km seulement) bien étudié est celui de Chacaltaya pour ses études atmosphériques (*Adams, 1977, 1980, 1983*). Par rapport à l'Illimani, Plataforma Zongo se trouve à 40 km au Nord, sur la même cordillère, donc probablement influencé par les mêmes masses d'air (cf fig. I.10). Du point de vue de la chimie, une comparaison a préliminairement été menée entre les deux sites grâce à la réalisation d'un puits de neige de 2 mètres en octobre 2002 sur le Huayna Potosi, à 5800 m, complémentaire de celui réalisé sur l'Illimani pendant la mission d'octobre 2002. Les analyses par chromatographie ionique ont montré les mêmes espèces chimiques prédominantes que sur l'Illimani, le même motif de saisonnalité mais des différences sur l'accumulation (*Delachaux, 2003*). Le signal isotopique est lui aussi similaire entre les deux sites (*F. Vimeux, communication personnelle*).

Les avantages de ce site pour les prélèvements d'aérosols sont les suivants. (i) Il est facile d'accès, à 1 heure seulement de La Paz. (ii) Dans toute la vallée du Zongo, la COBEE et l'IRD ont développé tout un réseau de mesures météorologiques, hydrologiques et glaciologiques. (iii) L'énergie disponible directement issue des barrages de la COBEE a permis l'installation d'une prise électrique pour alimenter la pompe. (iv) Un technicien local de la COBEE est présent en permanence sur le site et a été formé pour faire les changements de filtres, du moment que les opérations à effectuer sont simples. Les inconvénients du site sont nombreux aussi. (a) Cet endroit est situé près d'un refuge très fréquenté par les andinistes en partance pour le Huayna Potosi. (b) Nous avons dû installer nos appareils dans la cabane de contrôle du barrage, une construction vétuste en béton, bois et éverite. (c) Le prélèvement est réalisé au dessus du lac dont le niveau présente des variations saisonnières (fig. II.11). Le remplissage est minimum en fin de saison sèche et début de saison humide (6 à 7 % en octobre-novembre : données de la COBEE). La baisse du niveau du lac atteint 20 m, ce qui peut perturber les prélèvements d'aérosols : émergence de biomasse putréfiée, de boues carbonatées, etc...

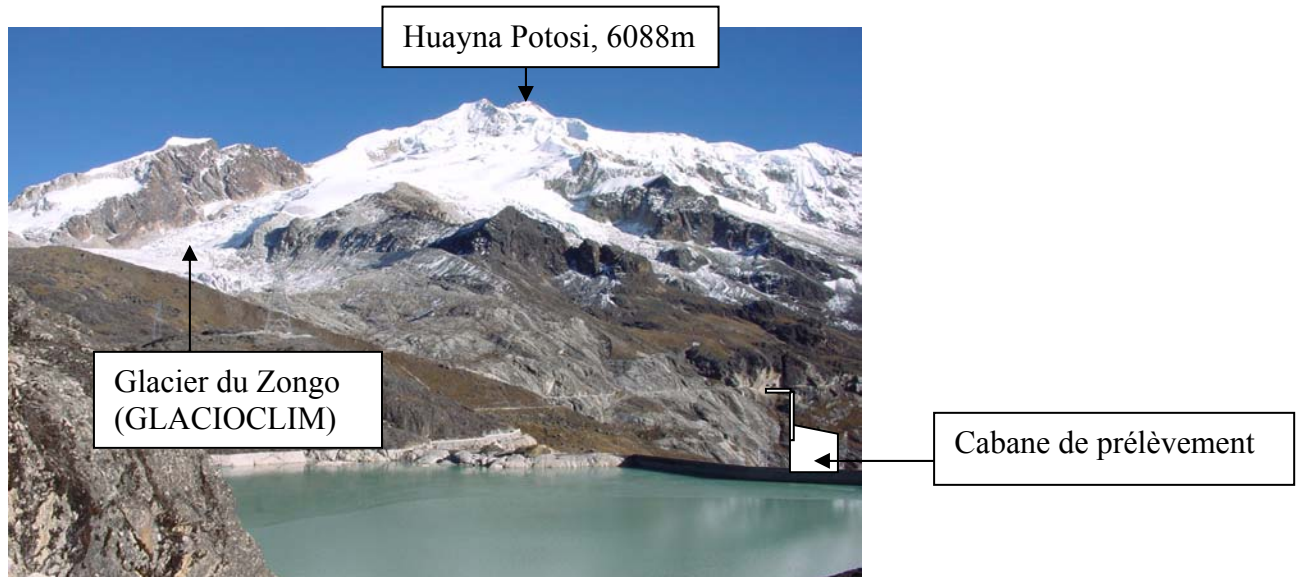


Figure II.10 : Site de Plataforma Zongo des prélèvements d'aérosols (photo d'H. Bonnaveira).

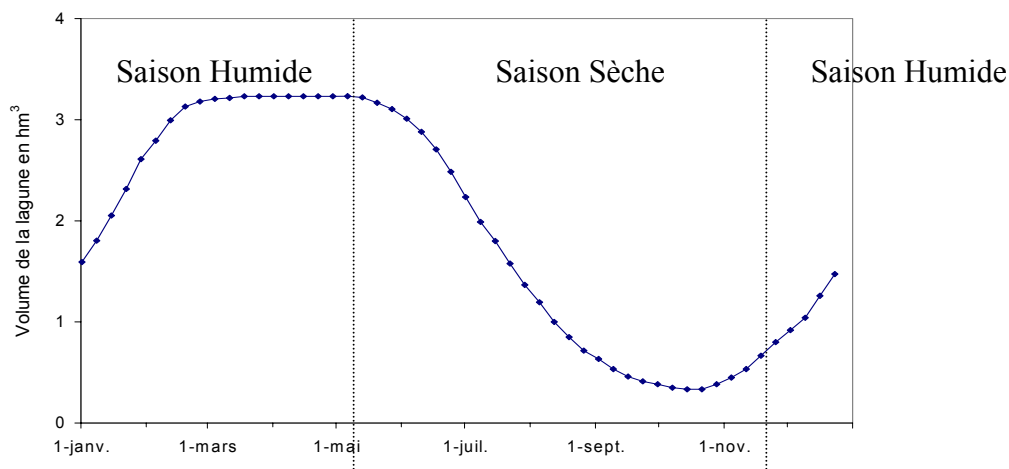


Figure II.11 : Variations saisonnières du volume du lac de barrage de Plataforma Zongo (d'après Hector Baldivieso, communication personnelle, COBEE)

Ces inconvénients expliquent que l'on ait opté pour un système de prélèvement simplifié et que l'on n'ait pas choisi d'effectuer tout de suite des prélèvements d'aérosols complets ainsi que des prélèvements de gaz, plus difficiles à faire tourner en routine.

II.3.2- Dispositif expérimental de prélèvements d'aérosols

Une des difficultés du prélèvement d'aérosols est de bien choisir son matériel en fonction de ce qu'on veut échantillonner et de comment on va l'analyser (*Preunkert et al., 2002*). Nous avons opté pour un prélèvement d'aérosol total. Malgré une perte de charge importante, les filtres en téflon ont été choisis car ils présentent une bonne efficacité de collection des particules, des blancs habituellement faibles et sont adaptés pour les analyses en chromatographie ionique. Le même matériel a pu être utilisé pour des prélèvements plus ponctuels, dont un dans le salar de Uyuni (tab. II.6). Nous ne détaillerons dans la suite que le dispositif permanent de Plataforma Zongo.

Tableau II.6 : Caractéristiques des prélèvements d'aérosols

Site	Matériel	Energie	Période	Fréquence/ Durée	Nombre
Plataforma Zongo	Filtres PTFE en téflon Pompe : 13 l min ⁻¹	Electrique	26 avr. 2002- 15 juil. 2003 (1 an et 3 mois)	2 jours	223 éch. 88 blancs
Salar de Uyuni	Filtres PTFE en téflon Pompe : 13 l min ⁻¹	Groupe électrogène	15-18 juillet 2002	-	1 éch. 1 blanc

- Matériel utilisé

Filtres PTFE (Pall Gelman, membr. Zéfluor 1 μ 47mm); Pompe (Fischer Bioblock, débit max 15 l min⁻¹, 100 mbar, 4 bar) ; Manomètre (Sodipro) ; Compteur volumétrique (Schlumberger, G4-2000, débit max 6 m³ h⁻¹) ; Ligne de prélèvement (Fischer Bioblock, tubes à vide Tygon) ; Porte filtre (ARELCO A.R.C., polycarbonate noir « open-face »).

Les appareils étaient placés à l'abri dans la cabane du barrage (cf fig. II.10). Dans les conditions de fonctionnement, la pompe aspirait 13 litres d'air par minute. La dépression mesurée par le manomètre était de l'ordre de 60-80 mm de Hg. Le volume effectivement pompé mesuré par le compteur volumétrique variait entre 35-40 m³. Ces chiffres ont servi pour les calculs des concentrations des aérosols en ng m⁻³ STP (voir paragraphe III.4.2) mais étaient aussi un marqueur du bon fonctionnement du dispositif (cas de colmatage ou fuite). La cabane servait également de stockage pour une échelle, un congélateur et pour le matériel propre: gants en polyéthylène à usage unique, nappes plastiques, porte-filtres de rechange contenus dans des bocaux en verre, ciseaux, agrafeuse, pinces de laboratoire, eau bi-distillée, réserve de flacons Schott, soit emballés sous double gaine plastique, soit dans des tupper-ware (fig. II.12).

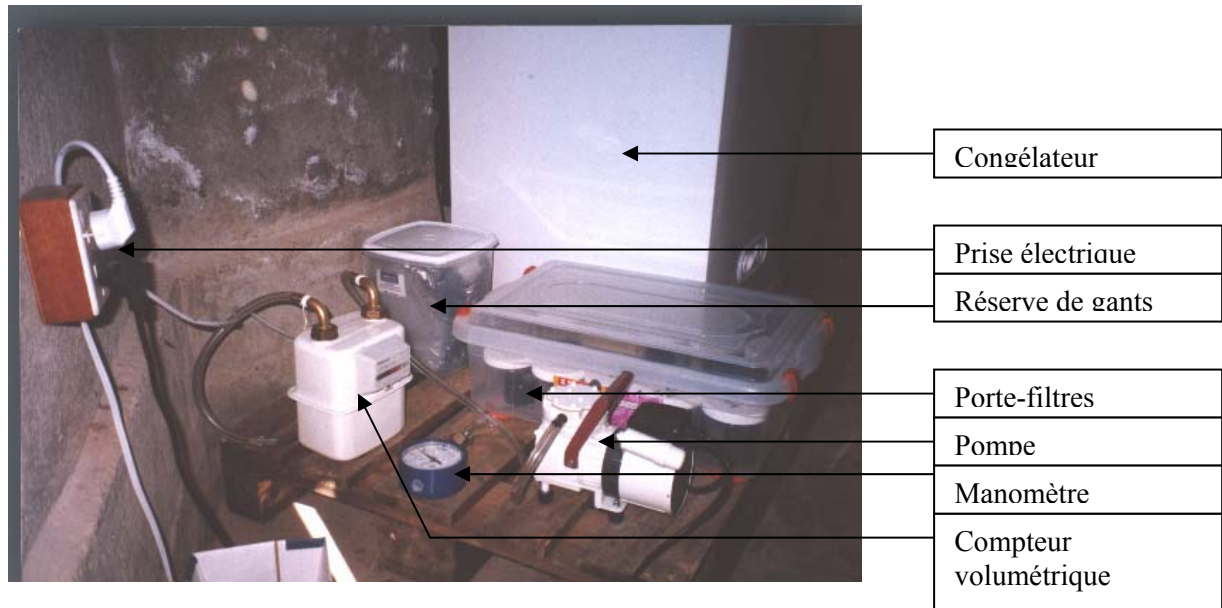


Figure II.12 : Intérieur de la cabane de prélèvements d'aérosols (photo d'H. Bonnaveira)

- Montage expérimental

Les trois appareils étaient reliés par une ligne de prélèvement à vide. A l'extérieur, à l'autre extrémité du tuyau, se trouvait à environ 1 mètre au dessus de l'éverite du toit, le porte-filtre placé à l'envers et protégé par un entonnoir retourné de 16,8 cm de diamètre (fig. II.13). Un système de bras pivotant permettait d'écarter le filtre et de le pointer au dessus de la surface du lac. Le bras était orienté perpendiculairement à l'axe de la vallée pour limiter des contaminations en provenance du toit par le vent.

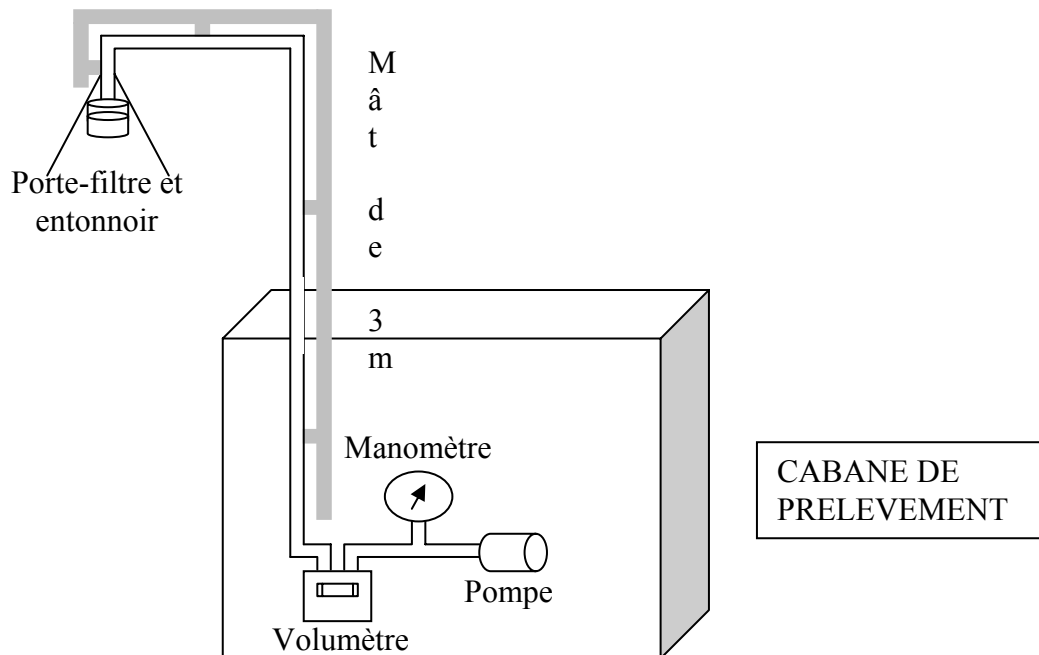


Figure II.13 : Dispositif de prélèvements d'aérosols (sur conseils de J.-L. Jaffrezo)

- Avantages et inconvénients de ce dispositif

L'efficacité de collection d'un tel dispositif dépend de la taille des particules et de la vitesse du vent (*Willeke and Baron, 1993*). La plupart des prélèvements d'aérosols utilisent maintenant des impacteurs ou des filtres sélectifs qui permettent de séparer les aérosols selon leur taille (*Adams, 1994 ; Chow and Watson, 1998*). Hangal and Willeke (*1990*) ont modélisé l'efficacité d'aspiration et de transmission des particules à travers un orifice tubulaire de diamètre D_i et à bords biseautés pour un échantillonnage non-isoaxial. Les paramètres clefs sont le nombre de Stokes (qui inclut la taille des particules), le rapport de la vitesse du vent sur celle à l'intérieur du tube U_w/U_i et l'angle d'échantillonnage θ . Bien que la géométrie de notre dispositif soit très différente, nous avons transposé les équations en assimilant l'orifice de l'entonnoir à celle d'un tube cylindrique (fig. II.14). Le diamètre D_i utilisé est celui de l'entonnoir. La vitesse du vent U_w est largement supérieure à la vitesse interne U_i (égale à 1 cm s^{-1} au niveau de la section d'entrée de l'entonnoir). Les efficacités de collection sont calculées pour quelques tailles de particules et quelques vitesses de vent dans le tube équivalent (tab. II.7). Elles sont toujours égales ou très proches de 1 pour les particules submicroniques alors qu'en revanche, les particules de diamètre $> 4,5 \text{ }\mu\text{m}$ sont très mal collectées pour des vitesses de vent dépassant 5 m s^{-1} . Ce calcul sur-estime les efficacités de collection réelles de notre dispositif car il ne tient pas compte de l'impaction des particules sur les parois de l'entonnoir.

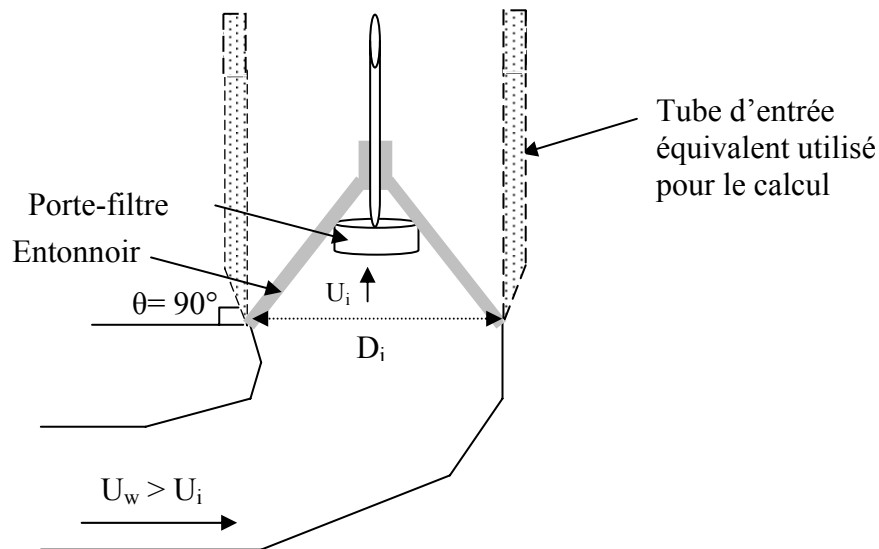


Figure II.14 : Trajectoire des particules au voisinage de l'entonnoir de prélèvement
Mêmes notations que dans *Hangal and Willeke, 1990* (voir texte)

Tableau II.7 : Efficacité de collection (E_s = Sampling efficiency) dans le tube équivalent selon la taille des particules et la vitesse du vent (d'après *Hangal and Willeke, 1990*)

Vitesse du vent	Taille $1 \text{ }\mu\text{m}$	Taille $2,5 \text{ }\mu\text{m}$	Taille $4,5 \text{ }\mu\text{m}$	Taille $10 \text{ }\mu\text{m}$
$U_w = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ($1,8 \text{ km h}^{-1}$)	$E_s = 1$	$E_s = 1$	$E_s = 1$	$E_s = 0,97$
$U_w = 5 \text{ m s}^{-1}$ (18 km h^{-1})	$E_s = 1$	$E_s = 0,96$	$E_s = 0,61$	$E_s = 0,05$
$U_w = 10 \text{ m s}^{-1}$ (36 km h^{-1})	$E_s = 1$	$E_s = 0,86$	$E_s = 0,14$	$E_s = 0$
$U_w = 15 \text{ m s}^{-1}$ (54 km h^{-1})	$E_s = 0,99$	$E_s = 0,72$	$E_s = 0,01$	$E_s = 0$

La fixation des gaz sur les filtres ou la perte d'aérosols par dessèchement des filtres pendant le pompage n'ont pas été pris en compte. L'adsorption possible de HNO_3 , NO_2 , NH_3 et SO_2 est une source de contamination. A noter que si le filtre est par lui-même très riche en H_2SO_4 , il va pouvoir capter NH_3 même à l'état de traces simplement par réaction acide-base et former du sulfate d'ammonium sur le filtre (Hayes et al., 1980 ; Silvente and Legrand, 1993). Une modification du dispositif aurait pu être de placer avant le filtre un tube « dénuder » (Adams, 1994) imbibé d'une solution absorbante d'acide citrique, de façon à retenir les précurseurs gazeux. Le recueil et la mesure des gaz serait possible et utile avec l'utilisation de « mist chambers » (chambres à nébulisation). Toutes ces améliorations possibles n'ont pas pu être mises en place pour des raisons de personnel et de logistique.

Pour éviter toute contamination et puisqu'on s'attendait à des mesures de bas niveau, nous avons appliqué des protocoles respectant les règles élémentaires de propreté tout au long du processus (détaillé au paragraphe II.3.3). Trois blancs ont été réalisés par quinzaine pour 7 échantillons afin d'évaluer la qualité des mesures et les corriger. L'analyse anticipée des 20 premiers échantillons a amené une modification des protocoles initiaux (voir tab. II.9). Pour éviter le vieillissement des échantillons, nous avons pris des précautions pour le stockage et la conservation des échantillons. Par exemple, le nitrate d'ammonium est un sel qui peut se dissocier après son dépôt sur le filtre, selon la température et l'humidité relative (Stelson and Seinfeld, 1982). Cette perte peut atteindre plus de 60 % du nitrate total sur d'autres sites (Henning et al., 2003). L'ajout d'un filtre en nylon permet dans certains cas, de récupérer tout ou une partie du HNO_3 réémis. De même, des pertes de Cl^- sur le filtre entre le prélèvement et l'analyse ont été prouvées (Verbeke et al., 1978).

Tableau II.8 : Problèmes rencontrés lors des prélèvements d'aérosols et solutions

Problèmes	Mesures mises en place	Amélioration possible
- Efficacité de collection	- Aucune : pas de calibration en taille des aérosols collectés	- Mise en place d'un impacteur en cascade calibré
- Adsorption de gaz / dessèchement des aérosols	- Aucune : non pris en compte	- Ajout de «Denuders» / «Mist chambers» pour soustraire ou collecter les gaz
- Risques de contamination	- Lavage et emballage initiaux au LGGE, lavages de routine sur place - Utilisation de gants, pinces, nappes... - Réalisation de 3 blancs par quinzaine - Analyse anticipée des 20 premiers échantillons pour contrôle - Changement des protocoles de transfert des filtres	- Achat et installation d'une hotte à flux laminaire portable sur le site
- Volatilisation sur le filtre après le pompage	- Stockage des filtres dans des flacons Schott's vissables sous gaine - Conservation et transport au noir et au froid	- Ajout d'un filtre en nylon pour fixer le nitrate évaporé - Réduction du délai avant l'analyse

II.3.3- Protocoles détaillés et contraintes expérimentales

Nous allons maintenant suivre le trajet des filtres depuis leur lavage initial jusqu'à leur analyse. Respecter un protocole rigoureux n'est pas une chose facile en Bolivie, et il a fallu s'adapter aux moyens disponibles sur place.

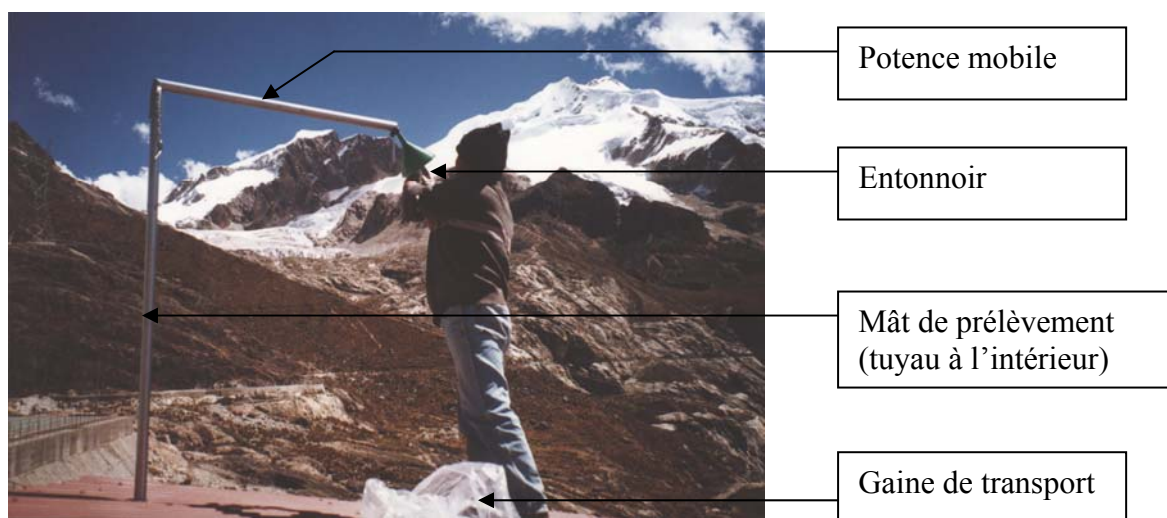
- Lavage initial du matériel au LGGE

Le lavage initial de tout le matériel a eu lieu en salle blanche de chimie au LGGE :

- Lavage des boîtes de Pétri (N= 350): elles ont été rincées trois fois sous le robinet d'eau milliQ puis mises à sécher sous la hotte à flux laminaire.
- Lavage des filtres (N= 350): les filtres ont été manipulés avec une pince à pointes en téflon et rincés trois fois au méthanol. Ceux-ci étaient alors mis à sécher dans les boîtes de Pétri.
- Lavage des flacons Schott 100 ml (N= 250): les flacons en verre ont été lavés dans un bac à ultra-sons pendant 15 minutes et les bouchons plastiques au micro-ondes. Après usage, les flacons et les bouchons ont été juste rincés trois fois à l'eau milliQ. On les a ensuite mis à sécher sous la hotte à flux laminaire s'ils devaient être envoyés en Bolivie.
- Lavage des porte-filtres (N= 48): ils ont été rincés trois fois dans une gaine plastique remplie d'eau milliQ. Les porte-filtres sont ré-utilisables : 20 seulement étaient nécessaires pour faire fonctionner le prélèvement en routine, nous disposions donc d'un stock complet de rechange.
- Emballage du matériel : une fois sec, le matériel a été emballé par paquet de 10 sous double gaine plastique. Les porte-filtres ont été placés dans des bocaux vissables en verre puis sous gaine jusqu'à leur utilisation. Tout pouvait alors sortir de la salle blanche pour la Bolivie.

- Changement des porte-filtres à Plataforma Zongo

Le fonctionnement en routine du prélèvement d'aérosols a été possible grâce à l'implication de Roberto Quispe, un technicien de la COBEE affecté à Plataforma Zongo (fig II.15). Le changement des porte-filtres a eu lieu tous les 2 jours (7 échantillons par quinzaine complétés par 3 blancs, réalisés au début, au milieu et en fin de la quinzaine).



Le protocole de manipulation est le suivant : Arrêter la pompe, monter sur le toit avec le matériel nécessaire et faire pivoter la potence de prélèvement en débloquant la clef. Après avoir mis les gants, détacher le porte-filtre chargé du tuyau de prélèvement, lui mettre son capuchon noir et l'enfermer dans son bocal en verre. Saisir le nouveau porte-filtre dans l'autre bocal, retirer son capuchon et le fixer sur le tuyau. Descendre l'entonnoir de protection, étanchéifier avec du scotch blanc, refaire pivoter la potence pour l'écarter du toit, bloquer avec la clef. Dans la cabane, placer le bocal contenant le porte-filtre chargé au congélateur et le bocal vide dans le tupper-ware de stockage. Redémarrer la pompe, noter la date, le numéro de l'échantillon, la température, la pression atmosphérique, la dépression du manomètre et le volume pompé du compteur volumétrique. Dans le cas d'un blanc, laisser la pompe marcher 5 minutes, l'arrêter et retourner sur le toit pour y placer un nouveau porte-filtre. Dans le cas d'un échantillon, laisser la pompe fonctionner pendant 2 jours.

- Transfert des filtres à l'INLASA

Après le prélèvement, les filtres chargés devaient être transférés dans les flacons Schott, une fois tous les 15 jours, par paquet de 10. Les gaines d'emballage ont été ouvertes au dernier moment et seule la gaine intérieure était réutilisée. Les filtres ont été manipulés avec des pinces en téflon rincées entre chaque échantillon. Rolando Fuertes, le chauffeur de l'IRD, technicien en hydrologie et glaciologie, a été formé aux techniques de laboratoire. Le plus vite possible après le transfert dans les Schotts, les filtres ont été replacés au froid.

L'une des difficultés de la mise en place de cette expérience était de trouver un lieu adéquat pour effectuer ce transfert dans des conditions de relative propreté. Nous avons d'abord utilisé une hotte à flux laminaire (voir fig. II.16 à gauche) à l'Instituto Nacional de Laboratorios de Salud (INLASA), La Paz. La hotte, utilisée en particulier pour la purification d'antidotes de venins de serpents amazoniens, était nettoyée à l'alcool et mise sous rayonnement ultra-violet avant notre venue. Après l'introduction du matériel dans la hotte, on laissait le flux agir pendant 30 minutes puis on s'habillait avec des blouses de chirurgie autoclavées, nos gants habituels (ou des gants stériles en cas de pénurie des gants en polyéthylène). Aucun « blanc de hotte » n'a été réalisé spécifiquement, mais les « blancs de pompages » ont également séjourné sous la hotte. Après le 24 octobre 2002, le transfert des filtres s'est effectué directement sur le site de Plataforma Zongo (voir tab. II.9).

- Rinçage des porte-filtres à l'INLASA

Le lavage de routine des porte-filtres devait avoir lieu tous les 15 jours par paquet de 10, juste après le transfert des filtres dans les flacons Schott. A la place de l'eau milliQ, nous avons utilisé de l'eau bi-distillée, produite au bâtiment chimie de la UMSA (Universidad Mayor de San Andres), achetée au litre et stockée dans une bouteille Nalgène. Les trois pièces des porte-filtres (support, séparateur et capuchon) étaient démontées et placées dans leur bocal correspondant. Un fond d'eau bi-distillée était agité trois fois dans le bocal, puis toutes les pièces étaient mises à sécher sous la hotte à flux laminaire de l'INLASA. Cette dernière n'a pu être utilisée que jusqu'en février 2002 (voir tab. II.9). A la fin du séchage, le paquet neuf des 10 filtres suivants était ouvert. On ré-assemblait alors les porte-filtres en chargeant les filtres propres, la face en téflon du côté ouvert. On pouvait différencier cette face de celle en papier par sa structure moins rugueuse, la trace qu'y laissait la pince sur le côté téflon et la concavité du filtre. Les porte-filtres complets ré-intégraient leurs bocal et retournaient à Plataforma Zongo avant le début de la quinzaine suivante.

- Changements de protocoles

Après les premiers résultats montrant un aérosol dominé par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, comme nous suspicions une contamination en NH_3 par l'atmosphère de la salle blanche à l'INLASA (les biologistes utilisent du sulfate d'ammonium pour la purification des antidotes), nous avons donc décidé d'effectuer le transfert des filtres directement sur le site de la Plataforma Zongo, à l'intérieur de la cabane. Ce changement a nécessité quelques aménagements dans la cabane comme l'étanchéisation des éverites du toit, l'installation d'une table comme plan de travail et l'utilisation de nappes plastiques propres (fig. II.16). Nous avons également renouvelé le lot de porte-filtres. Le lavage des porte-filtres a cependant continué dans la salle de l'INLASA jusqu'à fin février 2002, où la hotte à flux laminaire a été fermée à cause de travaux. Nous avons alors également déplacé le rinçage des porte-filtres sur le site même de Plataforma Zongo. Selon les dates de rapatriement des échantillons, les analyses au LGGE ont été réalisées sur 3 périodes de temps : une première journée de contrôle le 24 juillet 2002, puis du 4 au 16 mars 2003 et du 1 au 10 septembre 2003. Ces changements de protocoles nous amènent donc à diviser nos échantillons en trois séries (tab. II.9).



Figure II.16 : Transfert des filtres dans les Schotts sous la hotte à l'INLASA et dans la cabane à Plataforma Zongo (photos d'H.Bonnaveira, R.Fuertes et R.Quispe en action)

Tableau II.9 : Changements de protocoles de prélèvements d'aérosols

Echan- tillons	Durée	Matériel	Transfert des filtres	Lavage des porte-filtres	Analyses chimiques
Série 1 : Z1- 140	26 avril- 24 oct. 02	Neuf, préparé au LGGE	Salle blanche de l'INLASA, La Paz	Salle blanche de l'INLASA, La Paz	LGGE : 24 juil 02 + 4-16 mars 03
Série 2 : Z141- 240	25 oct. 02- 28 fév. 03	Nouveaux porte-filtres	Cabane de Plataforma Zongo	Salle blanche de l'INLASA, La Paz	LGGE : 1-10 sept. 03
Série 3 : Z241- 339	1 ^{er} mars- 15 juil. 03	Lavage de filtres neufs au LGGE	Cabane de Plataforma Zongo	Cabane de Plataforma Zongo	LGGE : 1-10 sept. 03

- Extraction des aérosols au moment de leur analyse

La chaîne du froid a été maintenue pendant le transport des échantillons grâce à des caisses isothermes. L'exposition à la lumière a été minimum. Les échantillons ont été sortis de la chambre froide quelques heures avant leur analyse. Comme le téflon est hydrophobe, nous devions d'abord mouiller les filtres avec du méthanol (0,8 ml) avant de compléter la solution par 9,2 ml avec d'eau milliQ. Les flacons Schott ont été aussitôt refermés après ouverture pour limiter le temps de contact avec l'atmosphère de la salle blanche. Après agitation, la solution était laissée pendant 30 minutes. Un filtre AcroDisc rincé avec 10 ml d'eau milliQ avant usage, servait à retenir les poussières insolubles avant l'injection du liquide d'extraction dans les chromatographes ioniques. La technique d'analyse fait l'objet du chapitre II.4. Les résultats de la composition des aérosols sont présentés en annexe E et au chapitre III.4

II.4- L'analyse chimique au laboratoire par chromatographie ionique

Depuis la fin des années 1970, la chromatographie ionique (IC) permet d'analyser tous les anions et cations majeurs, à des concentrations de l'ordre du ng g^{-1} . Elle a été utilisée pour les analyses de glace et d'aérosols. Si l'on s'intéresse à la fraction particulaire, ou au carbone organique, d'autres techniques seront préférées (*Adams, 1994 ; Chow and Watson, 1998*).

II.4.1- Fonctionnement des appareils

- Principe de base

La chromatographie est une technique de séparation de substances mélangées dans une solution, basée sur un transport (par une phase mobile) et l'aptitude des espèces à adhérer à des surfaces (sur une phase stationnaire). La chromatographie ionique sépare les ions, la phase mobile est l'éluant, la phase stationnaire est une résine échangeuse d'ions (fig. II.17).

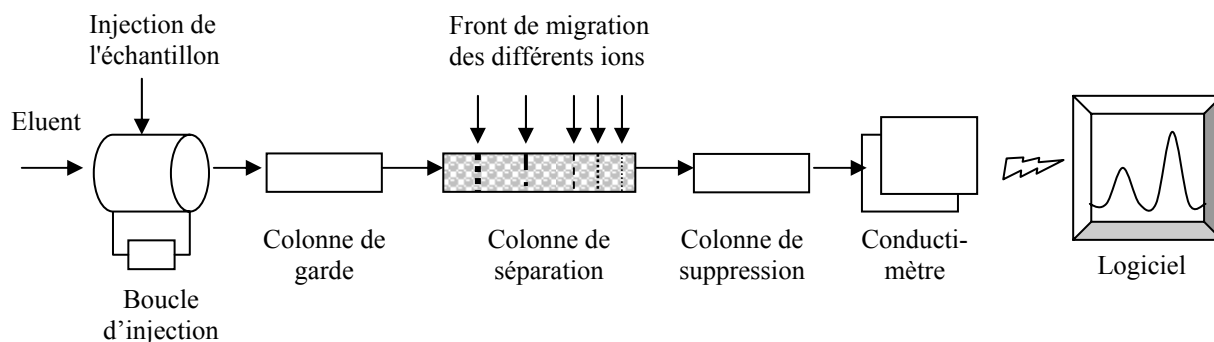


Figure II.17 : Fonctionnement de la chromatographie ionique

Après injection de l'échantillon, la colonne de garde filtre l'échantillon et ne laisse passer que la fraction soluble. Dans la colonne de séparation, les ions interagissent avec les sites actifs de la résine, où ils seront plus ou moins retenus selon leur affinité. Ils quittent la colonne avec un temps plus ou moins grand de retard. Avant la mesure, l'éluant doit être neutralisé dans la colonne de suppression car sa propre force ionique crée un bruit de fond de conductivité, parfois supérieur aux valeurs des échantillons. Deux modes de suppression

existent : par réaction acide-base ou par neutralisation électrochimique. Davantage de détails seront trouvés dans Savarino (1996). La cellule conductimétrique détecte alors plusieurs pics de conductivité correspondant à la sortie échelonnée des différents ions et le logiciel trace le spectre des anions ou des cations. L'ordre et le temps de sortie des pics permettent d'identifier l'espèce chimique et la surface est calibrée en terme de concentration. Dans tous les tableaux et figures suivants, les anions puis les cations seront présentés dans leur ordre analytique.

- Appareils utilisés

Nous avons utilisé des appareils différents : DX 4000i et DX 4500i pour les analyses de neige et DX 500 (fig. II.18) et DX 100 pour les analyses d'aérosols, dont voici les caractéristiques de fonctionnement (tab II.10).

Tableau II.10 : Conditions de chromatographie utilisées.

	Chromatographes Anions		Chromatographes Cations	
Appareil	DX 4000i	DX 500	DX 4500i	DX 100
Volume injecté	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
Eluent	NaOH, gradient de 0,3 à 24 mM	NaOH, gradient de 0,3 à 24mM	MSA à 22 mM	MSA à 22 mM
Débit de l'éluent	1,8 ml min ⁻¹	1,8 ml min ⁻¹	1,2 ml min ⁻¹	1,1 ml min ⁻¹
C. de séparation	AS 5	AS 11	CS 12	CS 12
Régénérant	H ₂ SO ₄ à 12 mM	H ₂ SO ₄ à 12 mM	MSA à 22 mM	MSA à 22 mM
C. de suppression	ASRS	ASRS	CSRS	CSRS
Temps de mesure	13,2 minutes	21,5 minutes	13,5 minutes	15 minutes

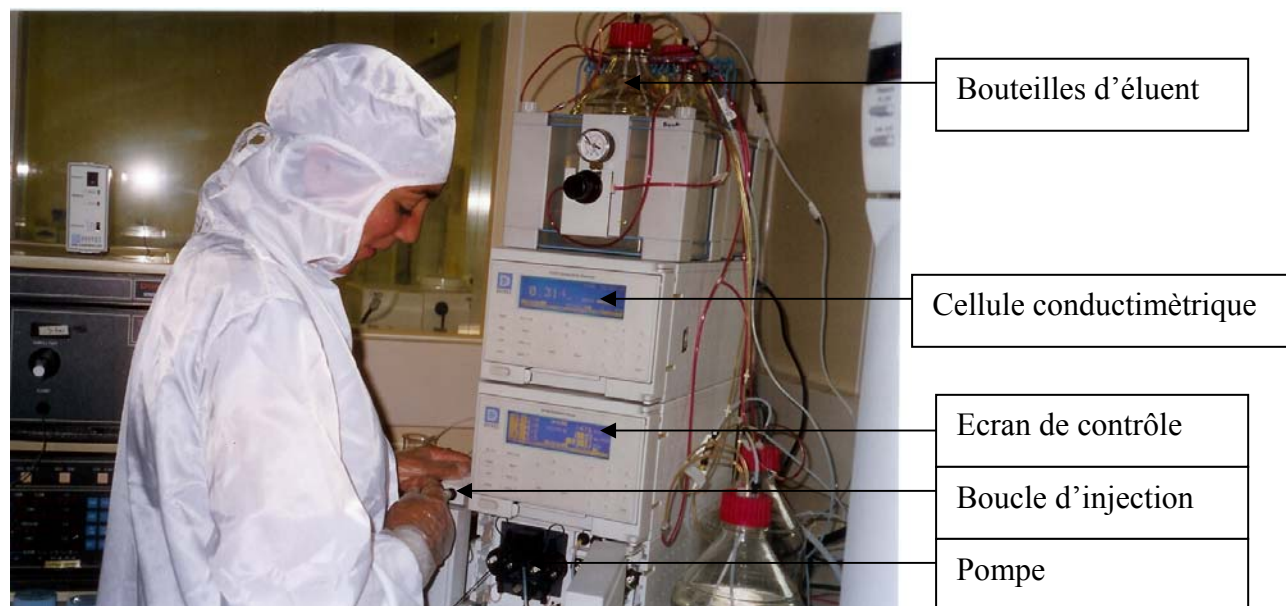


Figure II.18: Le DX500 Anions au moment de l'injection d'un échantillon (photo d'H. Bonnavera, F. Delachaux en action)

- Eluents et régénérants

L'éluent est la phase mobile dans laquelle sont entraînées les espèces ioniques. Le régénérant a pour but de neutraliser l'éluent avant le passage dans la cellule conductimétrique.

- Pour les chromatographes Anions :

L'éluent est préparé à partir de soude, sodium hydroxyde NaOH, "carbonate free" Baker analyzed à 50%. On travaille en gradient d'éluent de 0,3 à 24 mM (cf tab. II.10). Pour cela, il faut préparer 3 solutions: une solution (1) d'eau H₂O pure, une solution (2) de NaOH à 4 mM (200µl de soude Baker dans 1 litre) et une solution (3) de NaOH à 200 mM (10.4 ml de soude Baker dans 1 litre). Juste après avoir refait ces solutions, il faut les buller avec l'Hélium, pour évacuer le carbonate dissous. Ces 3 solutions sont maintenues sous une pression de 5 psi (pound per square inch) d'Hélium. L'éluent circulant dans l'appareil est obtenu à partir d'un mélange des 3 solutions : 82% de (1), 18% de (2) et 0% de (3) pour un éluent à 0,3 mM et 70% de (1), 18% de (2) et 12% de (3) pour un éluent à 24 mM. Avant de rejoindre l'échantillon, il doit être purifié de ses autres anions par passage dans deux Anions Trap Column (ATC), qui doivent être régulièrement rincées avec de l'éluent fort.

Le régénérant utilisé est une solution d'acide sulfurique à 12 mM, obtenue en diluant 2,6 ml d'une bouteille Normapur à 95% dans 4 l d'eau. Il est maintenu sous une pression de 4-7 psi d'He. H₂SO₄ agit dans la colonne de suppression par réaction acide-base. La neutralisation de OH⁻ est incomplète lorsque l'éluent est fortement concentré ou lorsque les ATC sont saturés. Ceci se traduit sur le spectre par un gradient de conductivité croissant en deuxième moitié de la mesure (voir fig. II.20), mais celui-ci n'empêche pas le dépouillement correct des pics des autres espèces car il n'affecte que la ligne de base.

- Pour les chromatographes Cations :

L'éluent est une solution d'acide méthane sulfonique MSA (HCH₃SO₃) à 22 mM, obtenue en diluant 2,85 ml d'une bouteille Fluka à 99% dans 2 litres d'eau. La solution est maintenue sous une pression de 5 psi d'Hélium. L'éluent est injecté directement dans l'appareil avec la même concentration à tout moment.

La neutralisation des ions H⁺ et CH₃SO₃⁻ avant le passage dans la cellule conductimétrique se fait de façon électrochimique en utilisant une colonne de suppression de type CSRS- ULTRA Cation Self Regenerating System. Celle-ci comprend deux électrodes et deux membranes perméables aux anions. L'électrolyse de l'eau produit H₂ et O₂, qui sont évacués vers l'évier ainsi que les ions H⁺ et CH₃SO₃⁻ issus de l'éluent.

II.4.2- Mode opératoire pour les échantillons de neige

- Préparation des standards et calibration

Le démarrage des appareils commence toujours par l'injection d'un ou deux blancs de façon à avoir une ligne de base claire. Les calibrations sont effectuées chaque jour en début de journée et intercomparées d'un jour sur l'autre. Les standards (en général au nombre de 5) couvrent une gamme de concentration encadrant celle des échantillons. Ils sont préparés à partir de solutions mères pures SM des différents ions à des concentrations connues, que l'on dilue : en général 1000 µg g⁻¹ (ppm), sauf Mg²⁺ à 500. Nous préparons d'abord 3 solutions

étalons SE en diluant quelques μl de ces solutions mères dans 10 ml d'eau milliQ (tab. II.11). SE2 est renouvelée au moins une fois par semaine. On réalise ensuite une gamme de dilution de ces solutions étalons, d'un facteur 25 à 1000, de façon à recouvrir la gamme des échantillons (tab. II.12). Les concentrations sont calibrées par la surface des pics, sauf pour l'ion acétate calibré en hauteur de pic. Pour les anions, la relation de calibration est de type linéaire: $y = ax$ alors qu'elles sont quadratiques pour les cations : $y = ax^2 + bx$ (fig. II.19).

Tableau II.11 : Préparation et concentrations des solutions étalons SE

SE1 Anions	Vol _{SM} (μl)*	Conc _{SE} ($\mu\text{g g}^{-1}$)**	SE2 Organiques	Vol _{SM} (μl)*	Conc _{SE} ($\mu\text{g g}^{-1}$)**	SE3 Cations	Vol _{SM} (μl)*	Conc _{SE} ($\mu\text{g g}^{-1}$)**
F ⁻	2	0.2	CH ₃ COO ⁻	20	2	Na ⁺	100	10
CH ₃ SO ₃ ⁻	20	2	HCOO ⁻	100	10	NH ₄ ⁺	200	20
Cl ⁻	200	20	C ₂ O ₄ ²⁻	20	2	K ⁺	50	5
NO ₃ ⁻	200	20				Mg ²⁺	100	10
SO ₄ ²⁻	400	40				Ca ²⁺	200	20

(* Vol_{SM} sont les volumes des différentes SM à pipeter pour obtenir les concentrations Conc_{SE}
** dans 10 ml de SE)

Tableau II.12 : Gammes de calibration typiquement utilisées en ng g⁻¹ (ppb)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Std5	4	40	200	40	400	400	800	40	400	800	200	200	800
Std4	2	20	100	20	200	200	400	20	200	400	100	100	400
Std3	1	10	50	10	100	100	200	10	100	200	50	50	200
Std2	0,4	4	20	4	40	40	80	4	40	80	20	20	80
Std1	0,2	2	10	2	20	20	40	2	20	40	10	10	40

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

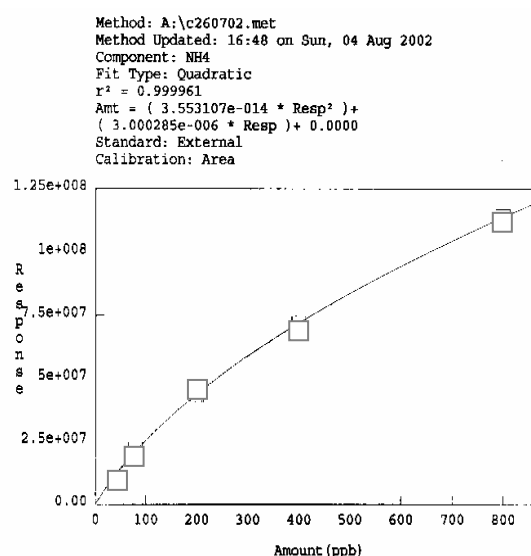
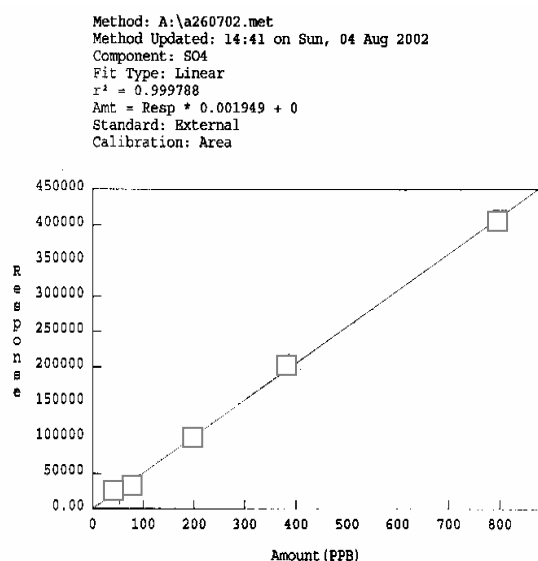


Figure II.19 : Exemples de calibration pour SO₄²⁻ et NH₄⁺ (26 juillet 2002)

Abscisse= concentrations en ng g⁻¹ ; Ordonnée= Surface des pics en chromatographie ionique.

- Dépouillement des spectres de chromatographie

Avant de calculer les concentrations des ions dans l'échantillon, il faut dépouiller les spectres Anions et Cations (fig. II.20 et II.21). Cela consiste à :

- vérifier que le logiciel a bien reconnu tous les pics. Sur les spectres Anions, un retard à l'injection se traduit par un décalage des temps de rétention, surtout pour F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$ et $CH_3SO_3^-$ qui sont les premiers à sortir. $CH_3SO_3^-$ fait toujours des pics très larges et écrasés (fig. II.20). Sur les spectres Cations, il y a fréquemment un pic intermédiaire entre Mg^{2+} et Ca^{2+} , correspondant à une autre espèce chimique non calibrée (fig. II.21)
- déplacer le début ou la fin d'un pic pour mieux respecter la ligne de base. C'est le cas sur les spectres Anions pour Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et $C_2O_4^{2-}$ qui sortent pendant le gradient de conductivité alors que la ligne de base est pentée. Le cas de SO_4^{2-} et $C_2O_4^{2-}$ est encore plus particulier puisqu'ils sortent dans la queue du pic de HCO_3^- , qui est une espèce que l'on ne cherche pas à mesurer pas car elle interagit avec l'atmosphère extérieure.
- séparer précisément deux pics très proches. F^- et CH_3COO^- peuvent interférer entre eux (ou avec le lactate) car leur temps de sortie est très proche. Le pic de CH_3COO^- est en général mélangé à celui d'autres espèces (glycolate et propionate) dans sa 2^{ème} moitié (fig. II.20). Pour cette raison, cet ion a été calibré en hauteur de pic.

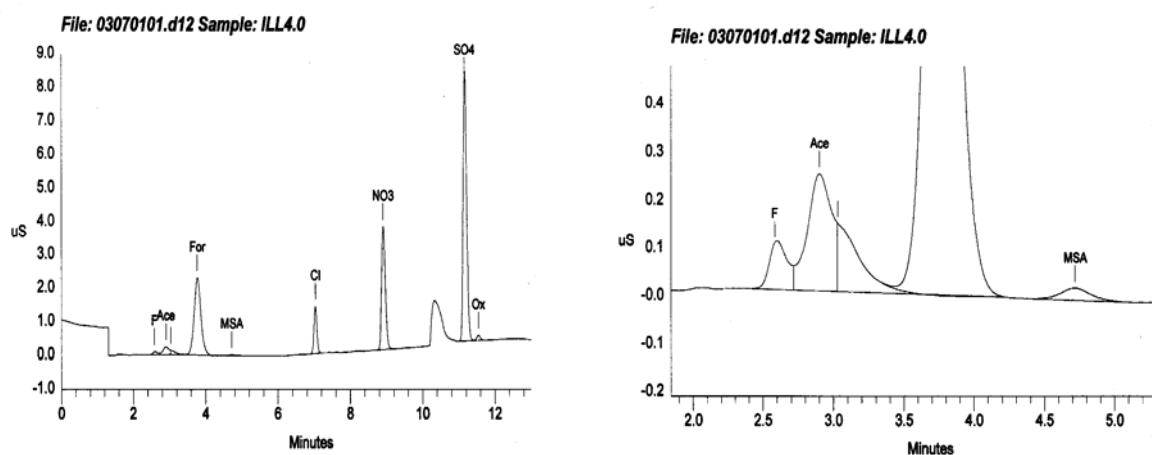


Figure II.20 : Spectre chromatographique Anions obtenu avec le DX4000i : vue générale et grossissement sur les premiers pics

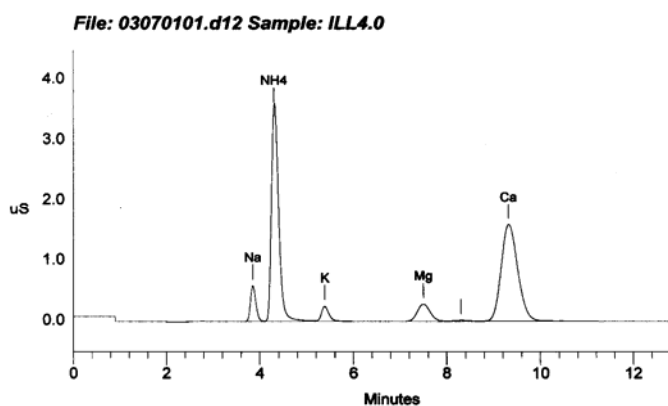


Figure II.21 : Spectre chromatographique Cations obtenu avec le DX4500i

- Incertitude de la mesure

Le tableau II.13 récapitule les caractéristiques des ions analysés dans la neige avec le DX4000i et le DX4500i. L'incertitude analytique a été calculée par l'écart-type moyen de 15 échantillons de neige ré-analysés 3 jours différents. Les gammes de concentrations dans la carotte Illimani sont rappelées (cf tab. I.3).

Tableau II.13 : Caractéristiques des ions analysés sur DX4000i et DX4500i

Ion	Masse molaire, g mol ⁻¹	Temps de rétention*, min	Incertitude analytique**, ng g ⁻¹	C _{min} , C _{moy} et C _{max} dans la carotte Illimani ***, ng g ⁻¹
F ⁻	19	2,5 +/- 0,2	0,9	0 / 0,3 / 6,8
CH ₃ COO ⁻	59,044	2,7 +/- 0,3	1,1	2,8 / 18 / 99
HCOO ⁻	45,018	3,4 +/- 0,3	1,1	8 / 92 / 671
CH ₃ SO ₃ ⁻	95,1	4,2 +/- 0,3	0,8	0 / 1,2 / 11
Cl ⁻	35,457	6,8 +/- 0,3	1,7	0 / 32 / 342
NO ₃ ⁻	62,008	8,3 +/- 0,3	1,4	11 / 135 / 846
SO ₄ ²⁻	96,066	10,5 +/- 0,3	1,7	8 / 251 / 2781
C ₂ O ₄ ²⁻	88,02	10,8 +/- 0,3	1	0 / 3,1 / 64
Na ⁺	22,997	3,9 +/- 0,5	0,7	0,2 / 16 / 151
NH ₄ ⁺	18,04	4,3 +/- 0,5	2,4	1,3 / 64 / 484
K ⁺	39,096	5,3 +/- 0,5	0,5	0 / 10 / 112
Mg ²⁺	24,32	7,5 +/- 0,5	1	0,1 / 6 / 60
Ca ²⁺	40,08	9,2 +/- 0,5	2,8	0 / 41 / 726

* temps de rétention typiques dans les conditions expérimentales du DX4000i et DX4500i

** calculée par l'écart-type moyen de 15 échantillons ré-analysés 3 jours différents

*** De Angelis, communication personnelle

Les incertitudes analytiques sont faibles, de l'ordre de 1 à 2 ng g⁻¹ selon les espèces. Cependant, dans la neige de l'Illimani, certaines espèces sont très faiblement concentrées : F⁻, CH₃SO₃⁻, C₂O₄²⁻ et Mg²⁺ avec des concentrations moyenne de l'ordre de celles de l'incertitude analytique. Pour ces espèces, on aura donc une confiance limitée dans la précision de la mesure.

Une imprécision encore plus grande réside dans le dépouillement des pics, en particulier pour CH₃COO⁻ et CH₃SO₃⁻. Comme nous l'avons déjà signalé, les temps de rétention de ces ions peuvent interférer avec ceux d'autres espèces. Ainsi ce que nous appellerons CH₃COO⁻ dans la suite pourrait bien être un mélange de CH₃COO⁻, d'ions lactate et d'ions glycolate et de même pour le pic de CH₃SO₃⁻ qui pourrait bien être un mélange de CH₃SO₃⁻ et d'ions pyruvate. Cette imprécision est difficilement quantifiable avec la méthode utilisée pour les analyses de neige. L'utilisation d'un run plus adapté long ou un changement du type de colonne auraient permis de mieux séparer ces pics.

II.4.3- Mode opératoire pour les échantillons d'aérosols

L'utilisation d'appareils différents pour les analyses d'aérosols vient de l'utilisation du méthanol. En effet les filtres en téflon étant hydrophobes, le méthanol est nécessaire pour l'extraction des aérosols utilise le méthanol. La colonne AS 5 du DX 4000i n'est pas compatible avec le méthanol alors que la colonne AS 11 du DX 500 lui est parfaitement adaptée.

Le mode opératoire est similaire et ne sera pas détaillé ici. Trois standards seulement ont été utilisés. Les calibrations sont inter-comparés d'un jour à l'autre. En plus des 8 anions et 5 cations précédemment cités, ont également été calibrés les ions glycolate ($\text{HOCH}_2\text{COO}^-$), glyoxylate (HCOCOO^-), nitrite (NO_2^-), glutarate ($((\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$), succinate ($((\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$), malate ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et malonate ($\text{HOOCCH}_2\text{COO}^-$) présents sur les spectres de chromatographie ionique. Des exemples de dépouillement sont présentés dans Jaffrezo et al. (1998) et Joannin (2001).

Chapitre III : Présentation des résultats

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de chaque type de données, sans les discuter et les relier entre eux, en commençant par les données météorologiques, puis les compositions chimiques de la neige des puits profonds, de la neige de surface sur l'Illimani et enfin des aérosols à Plataforma Zongo.

III.1- Données météorologiques

III.1.1- Objectifs des données météorologiques

Le dispositif météorologique permanent à Plataforma Zongo permet d'obtenir des informations d'ensemble sur les trois années pendant lesquelles ont eu lieu cette thèse et en particulier pendant la période des prélèvements d'aérosols. Les mesures ponctuelles sur l'Illimani grâce à la SAMA seront très utiles pour l'interprétation de la chimie des prélèvements de neige. Les intérêts spécifiques de chaque type de données sont donnés dans le tableau III1.1.

Tableau III1.1 : Objectifs des données météorologiques

Site	Type de données	Objectifs
Plataforma Zongo	<ul style="list-style-type: none"> - Précipitations journalières des trois dernières années (novembre 2000- 15 juillet 2003) - Variables météorologiques de la station MEVIS sur la période des prélèvements d'aérosols (mai 2002- 15 juillet 2003) - Réanalyses de vent NCEP et rétrotrajectoires sur cette période 	<ul style="list-style-type: none"> - Evaluer la représentativité des années d'étude, comparer les cumuls de précipitations saisonnières aux accumulations sur le glacier - Etablir un lien entre les variables météorologiques et la composition chimique des aérosols - Connaître l'origine locale des masses d'air
Illimani	<ul style="list-style-type: none"> - Observations visuelles pendant les missions - SAMA du 21 au 26 mai 2001 et du 5 mai au 4 juin - Lysimètres 	<ul style="list-style-type: none"> - Connaître les conditions météorologiques sur le site - Quantifier tous les termes du bilan d'énergie - Estimer le taux de sublimation

III.1.2- Données de Plataforma Zongo

- Précipitations journalière et cumulée

Le dispositif pluviométrique à Plataforma Zongo a été décrit précédemment : il comprend un pluviomètre de la COBEE et un pluviomètre Géonor (cf paragraphe II.1.1). Les

données brutes des précipitations journalières des années 2000 à 2003 sont présentées dans l'annexe B (tab. B.1, B.2 et B.3).

Les données du pluviomètre de la COBEE sont peu fiables (sous-estimation des cumuls mensuels d'environ 20% par rapport aux autres pluviomètres totalisateurs d'après *Sicart, 1998 ; Sicart et al., 2003*). Le pluviomètre Géonor est un équipement plus adapté, conseillé par l'OMM pour les mesures de neige (*Lejeune et al., 2003*). Mais son fonctionnement n'a concerné que l'année 2001-2002 (tab. B.2) et 2002-2003 (tab. B.3). Si nous voulons utiliser les données du pluviomètre de la COBEE pour l'année 2000-2001 (tab. B.1), il faut les recalculer par rapport à celles du Géonor. Cette intercalibration a été faite à partir des cumuls mensuels des deux pluviomètres calculés sur la période de recouvrement. L'écart entre les deux séries de données est important (d'un facteur 1,5) et leur corrélation ($R^2 = 0,87$) est assez mauvaise, étant donné le faible nombre de points (fig. III.1.1). Pour que les données du pluviomètre de la COBEE soient homogènes à celles du pluviomètre Géonor, nous les multiplierons systématiquement par le facteur 1,5 (on parlera alors de données corrigées).

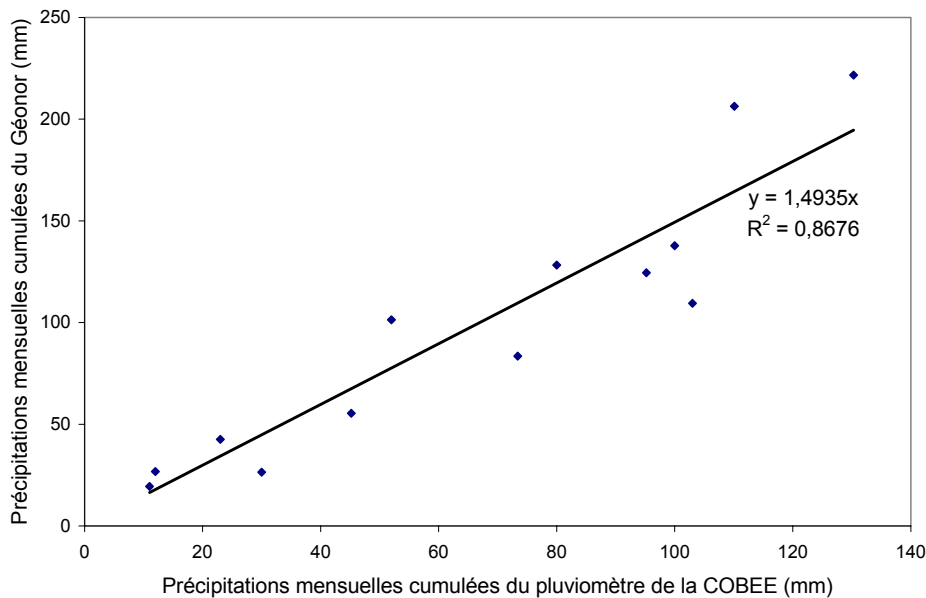


Figure III.1.1 : Droite d'inter-calibration du pluviomètre de la COBEE et du Géonor

Nous avons représenté les diagrammes des précipitations journalières à Plataforma Zongo des trois années de l'étude. Les dates des missions sur l'Illimani et des prélèvements d'aérosols ont été indiquées (fig. III.1.2, III.1.3 et III.1.4) mais seront commentées plus tard. Les précipitations mensuelles (tableau B.1, B.2 et B.3) sont maximales en janvier- février- mars (été austral) et minimales en mai- juin- juillet (hiver austral), ce qui est conforme au schéma général (*Vuille et al., 2000; Garreaud et al., 2003*). Nous délimiterons la Saison Humide (SH) de novembre à avril et la Saison Sèche (SS) de mai à octobre. La transition saison humide- saison sèche est assez brutale alors que la transition saison sèche- saison humide est plus progressive. Certains auteurs (*Sicart et al., 1998 ; Soruco et al., 2000, 2001*) distinguent d'après les précipitations, trois périodes de 4 mois au cours de l'année: la saison humide au sens strict (de janvier à avril), la saison sèche au sens strict (de mai à août), et la période de transition entre saison sèche et saison humide (de septembre à décembre).

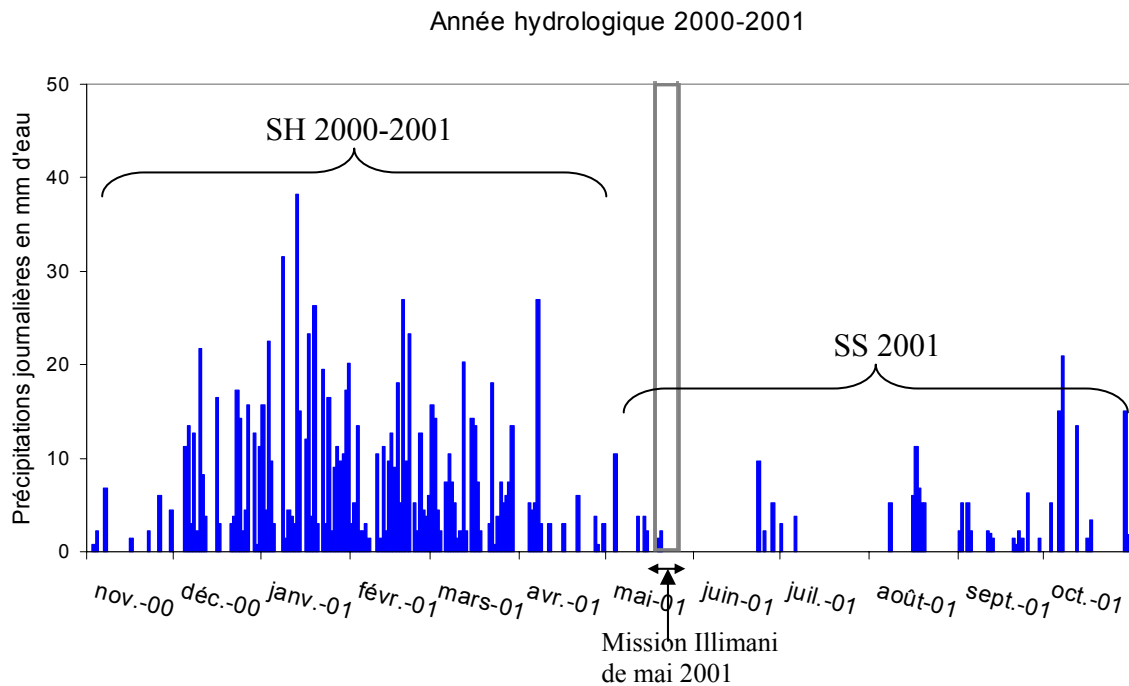


Figure III.2 : Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2000-2001 (données corrigées du pluviomètre de la COBEE)

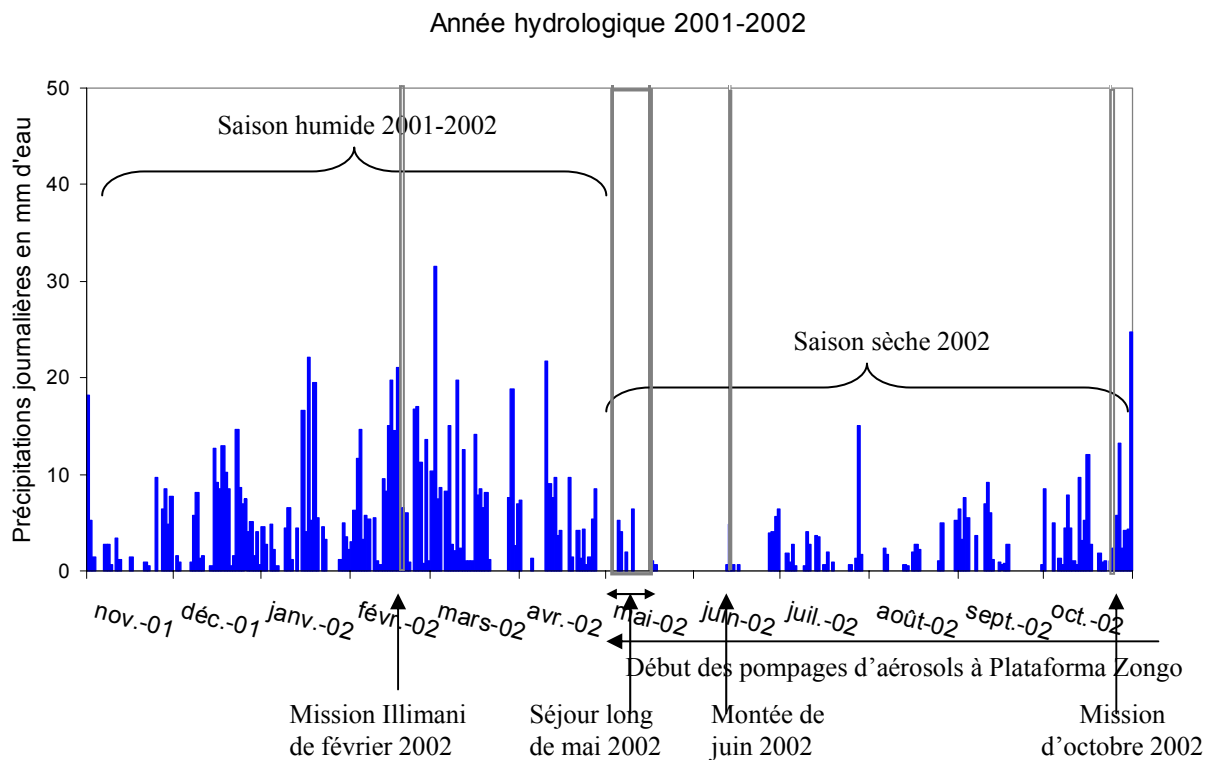


Figure III.3 : Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2001-2002 (données du pluviomètre Géonor)

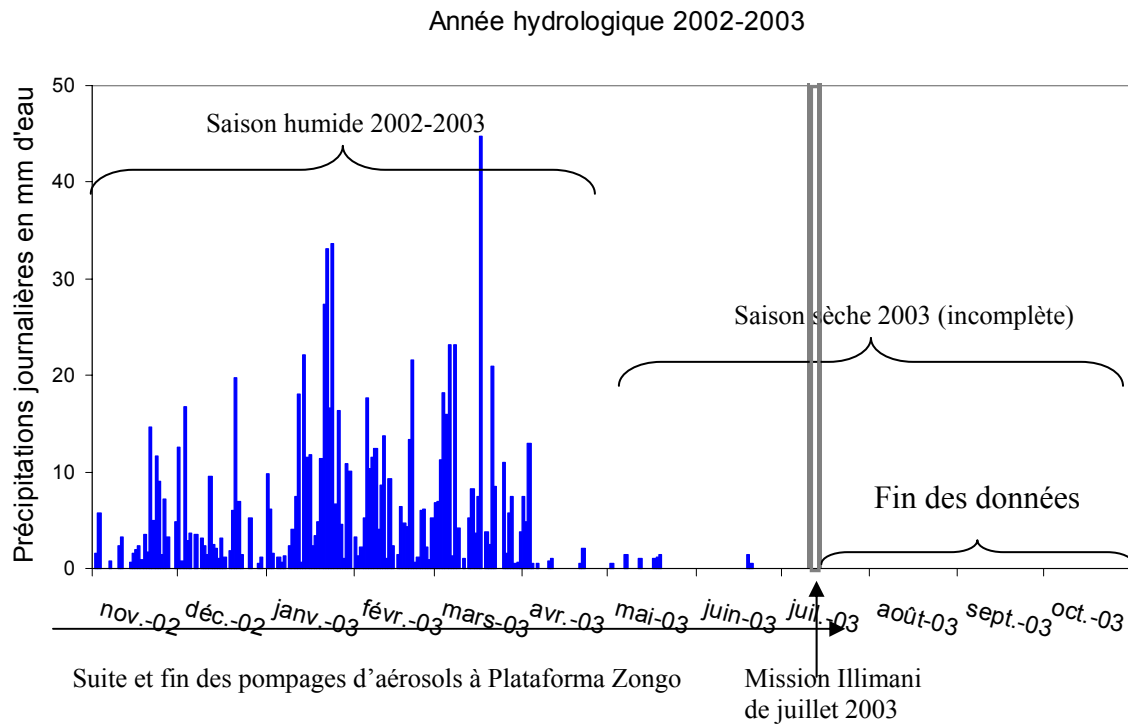


Figure III1.4 : Précipitations journalières et dates des prélèvements de l'année hydrologique 2002-2003 (données du pluviomètre Géonor)

La SH 2000-2001 (fig. III1.2) a eu du mal à se mettre en place en novembre mais les précipitations ont rapidement atteint un maximum élevé en janvier, elles sont restées régulières et assez élevées en février- mars. La SS 2001 (fig. III1.2) s'est installée à partir du 20 mai. Des précipitations significatives se sont produites, notamment vers la fin juin et à la mi-août. Ceci est en accord avec une année La Niña (*Garreaud, 1999 ; Vuille et al., 2001*). La SH 2001-2002 (fig. III1.3) a connu un déficit marqué dans les précipitations en janvier et le maximum est décalé en février. Les épisodes pluvieux ont été entrecoupés de périodes sèches de quelques jours en janvier, mars et avril. La SS 2002 (fig. III1.3) a été assez nettement plus humide que la précédente, notamment en juillet, septembre et octobre (période de transition). La SH 2002-2003 (fig. III1.4) a été bien marquée en janvier et mars, les deux maxima de précipitations. Sa fin est anticipée et extrêmement brutale. La SS 2003 (fig. III1.4) commence dès avril. Les mois de mai- juin- juillet sont les plus secs des trois années d'étude.

Pour évaluer la représentativité des trois années d'étude, nous avons regardé les données brutes du pluviomètre de la COBEE qui ont l'avantage de remonter jusqu'à 1971. Nous avons reporté les cumuls mensuels de précipitations des 3 années de notre étude par rapport aux 30 dernières années (fig. III1.5). Les précipitations sont comprises entre le quartile inférieur et le quartile supérieur de la série de données avec :

- SH 2000-2001 globalement plus humide que la médiane (anomalie en janvier),
- SS 2001 presque conforme à la médiane (anomalie en août),
- SH 2001-2002 légèrement plus sèche que la médiane (anomalie en janvier),
- SS 2002 largement plus humide que la médiane (anomalie en juillet- août- septembre),
- SH 2002-2003 conforme à la médiane (anomalies en mars et en avril),
- et le début de SS 2003 proche des valeurs minimales.

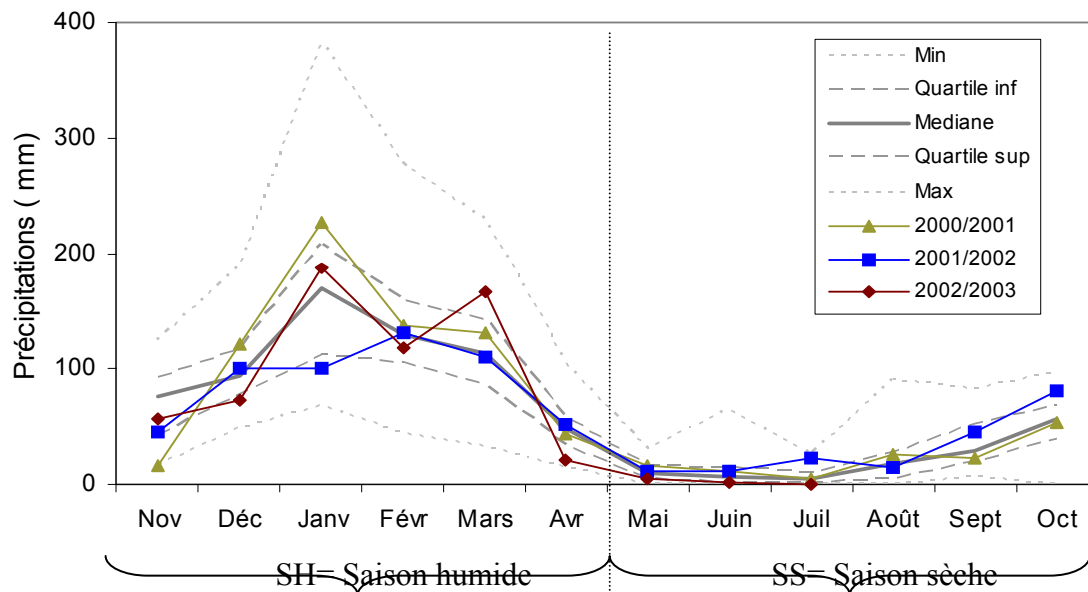


Figure III.5 : Dénombrement statistique des précipitations mensuelles (pluviomètre de la COBEE) à Plataforma Zongo de 1971 à 2003 (modifié d'après *Bourqui, 2003*)
Médiane= valeur du milieu de la série, Quartile inf et sup= valeurs aux 1^{er} et 3^{ème} quart de la série, Min et Max= extrema de la série

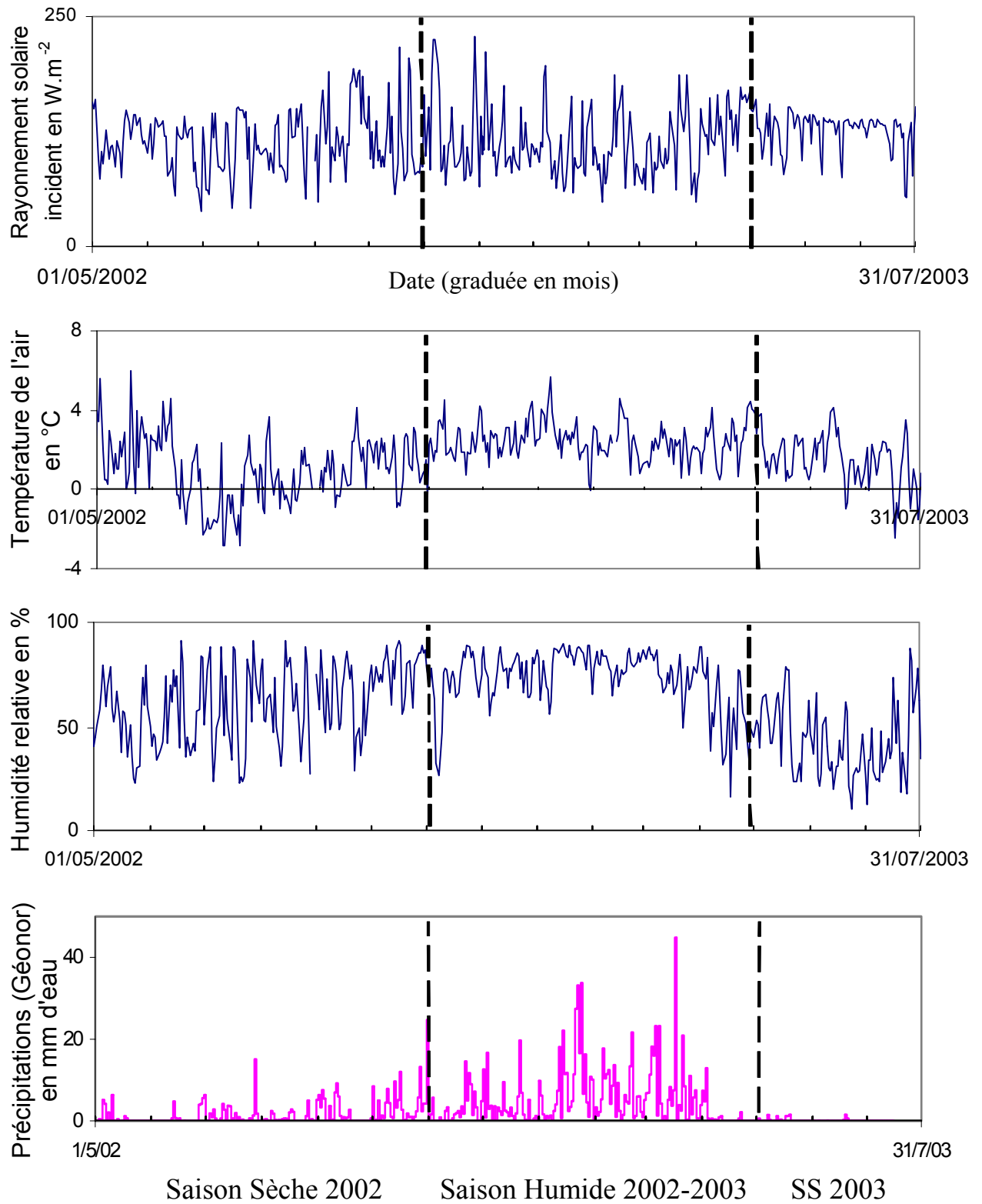
Nous avons ainsi reporté pour les trois années de l'étude, les cumuls des précipitations saisonnières et le nombre de jours secs (tab. III.1.2). Dans un souci d'homogénéité des données entre les deux pluviomètres, nous avons considéré les jours avec des précipitations inférieures à 0,5 mm (seuil de lecture pour le pluviomètre de la COBEE) comme des jours secs. La barre d'erreur pour les jours secs du Géonor est le nombre de jours presque secs (précipitations de 0,3- 0,4- 0,5 ou 0,6 mm) divisé par 2. Pendant les 30 dernières années, la répartition des précipitations annuelles médianes à Plataforma Zongo a été de 16 % en SS et 84 % en SH (*Bourqui, 2003*). En 2000-2001, nous avons eu 17 % des précipitations en SS pour 73 % en SH et en 2001-2002, 26 % en SS pour 74 % en SH.

Tableau III.1.2 : Précipitations saisonnières et nombre de jours secs à Plataforma Zongo

	Médiane 1971-2003 (<i>Bourqui, 2003</i>)		Année 2000-2001		Année 2001-2002		Année 2002-2003	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS	SH	SS**
Pluvio COBEE : cm (d. brutes)	62,8	12,4	67,5	13,4	53,6	18,4		
Pluvio COBEE : cm (d. corrigées)	94,2	18,6	101,2	20,2	80,4	27,6		
Nb de jours secs *			66	145	61			
Pluvio Géonor					87,1	30,3	93,3	1,0
Nb de jours secs *					52 +/- 6,5	105 +/- 11,5	48 +/- 4,5	68 +/- 1,5

* Jours secs comptés pour des précipitations inférieures à 0,5 mm, ** SS 2003 incomplète
SH= Saison Humide (Novembre- Avril), SS= Saison Sèche (Mai-Octobre)

- Données de la station MEVIS



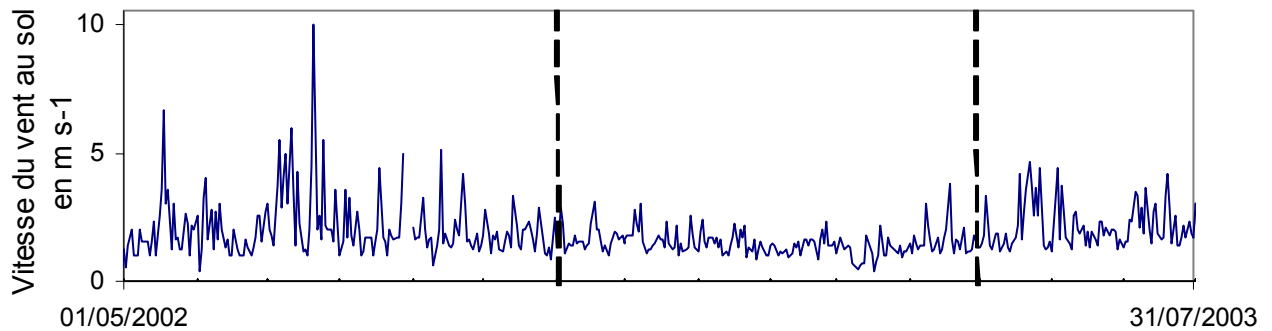


Figure III.6 : Suivi des moyennes journalières des variables météorologiques mesurées à Plataforma Zongo de mai 2002 à juillet 2003

Nous avons représenté les données météorologiques sur la période des prélèvements d'aérosols (fig. III.6). Le rayonnement solaire incident présente des valeurs élevées mais peu de saisonnalité. En saison humide, la forte radiation solaire est atténuée par la forte présence de nuages. Les températures moyennes de l'air sont faibles, presque toujours positives sauf en Juin- Juillet- Août où les précipitations peuvent être neigeuses. L'amplitude thermique entre le jour le plus froid et le jour le plus chaud est de 9°C seulement. L'évolution de l'humidité relative est marquée par le cycle saisonnier, bien que la SS 2002 ait été anormalement humide. Le vent dépasse rarement 5 m s⁻¹, contrairement aux valeurs sur l'Illimani (voir tab. III.3). La moyenne de SS 2002 est de 2 m s⁻¹, celle de SH 2001-2002 de 1,5 m s⁻¹. Compte tenu des calculs sur l'efficacité de collection par notre dispositif de prélèvements d'aérosols à Plataforma Zongo (cf fig. II.14 et tab. II.7), on peut considérer qu'il n'y a pas de perturbation majeure par le vent jusqu'à des tailles de particules inférieures au moins à 4,5 µm.

- Réanalyses NCEP de vent

Les mesures précédentes de vent au sol renseignent sur les conditions de turbulence locale, très influencée par la topographie. Les réanalyses NCEP/NCAR donnent des informations plus générales sur la circulation atmosphérique (fig. III.7). En 2002-2003 (considérée comme une année Niño: cf fig. I.2), l'affaiblissement et le décalage vers le Nord du Bolivian High a certainement modifié l'orientation des vents (*Vuille, 1999 ; Garreaud and Aceituno, 2001*) mais la discussion spécifique de ces données n'est pas l'objet de cette thèse.

Le niveau 400 hPa se situe au-dessus de Plataforma Zongo. Les vitesses de vent sont assez élevées (moyenne de saison sèche= 11 m s⁻¹) et la saisonnalité est bien marquée. En SS 2002, les vents proviennent principalement de l'Ouest, ce qui est conforme au schéma de *Vuille (1999)* et *Garreaud et al. (2003)*. Les mois de septembre et octobre montrent des origines de vent de NE à SE par à-coups, ce qui traduit la transition vers la saison humide. Comme le montre la rosace des vents, au cœur de la SH 2002-2003 (Décembre-Janvier-Février), les vents sont majoritairement d'origine Est, bien que l'origine Ouest reste courante. Le mois d'avril 2003 marque le début des vents d'Ouest de SS 2003.

Le niveau 600 hPa se situe au-dessous de Plataforma Zongo. Les réanalyses n'ont pas de sens physique mais permettent de visualiser l'état moyen de la troposphère voisine du site. Par rapport au niveau 400 hPa, la même saisonnalité existe mais est moins marquée, en particulier dans les origines de vent qui ne diffèrent pas significativement entre saison sèche et saison humide (voir rosace fig. III.7 en bas à droite).

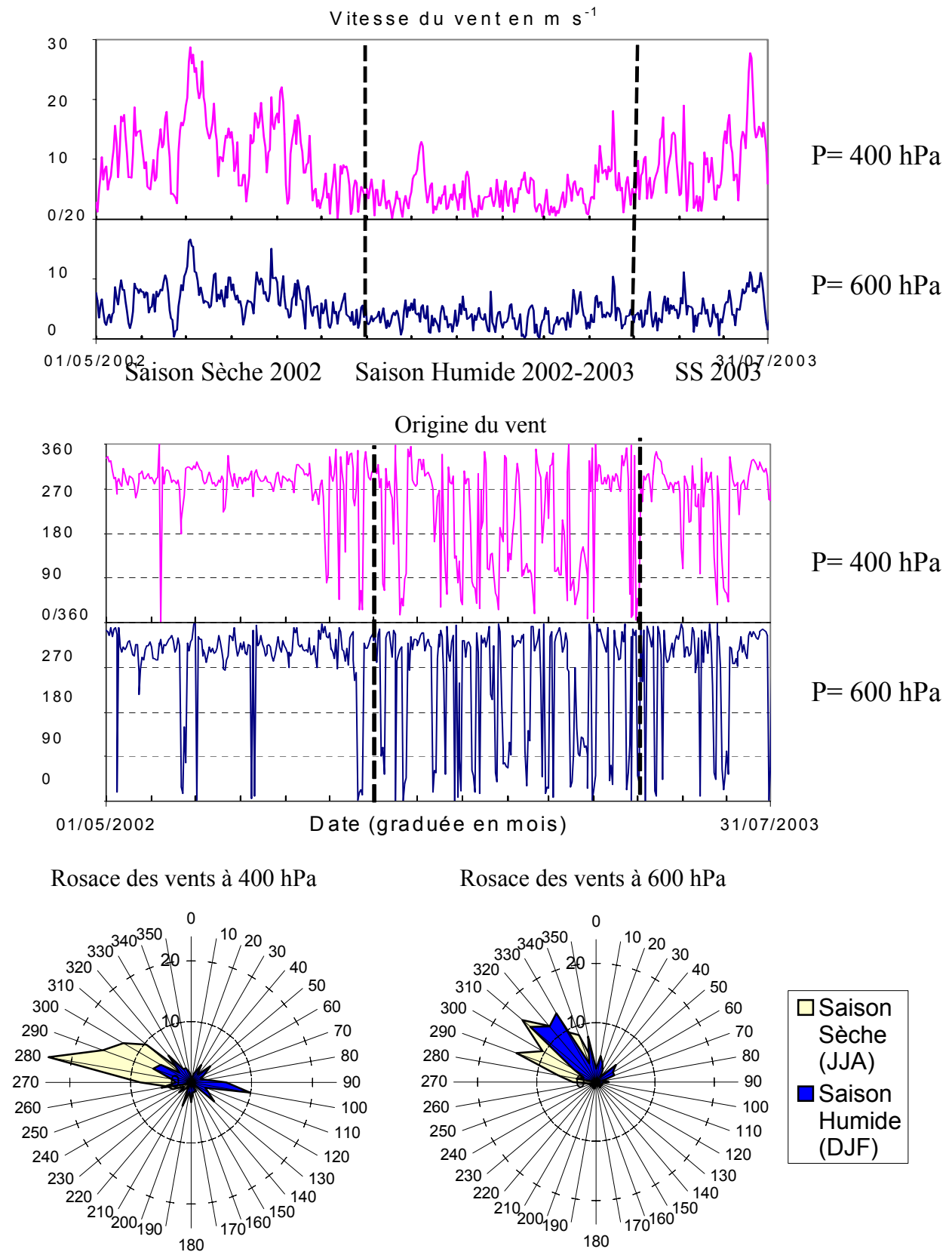


Figure III.1.7 : Vitesses et origines du vent réanalysées à la position de Plataforma Zongo sur la période d'étude

Les rétrotrajectoires calculées par le modèle Hysplit (cf fig. II.2) présentent l'avantage de préciser la position des masses d'air les jours précédents mais il est difficile de connaître leur fiabilité dans la région montagneuse des Andes, où la convection peut largement perturber la circulation atmosphérique, en particulier en saison humide. La discussion de la validité de ces données n'est pas l'objet de cette thèse. La position des masses d'air 3 jours avant d'arriver au site de Plataforma Zongo est représentée sur la figure III.8. Les origines prépondérantes des masses d'air sont NW, ce qui est en conformité avec les réanalyses brutes de vent sur le site (cf fig. III.1.7), suivi de E-NE. Cependant la saisonnalité n'est pas clairement reproduite. En conséquence, ces données lorsqu'elles seront utilisées, devront toujours être prises avec précaution.

Position des masses d'air 3 jours avant d'arriver à Plataforma Zongo

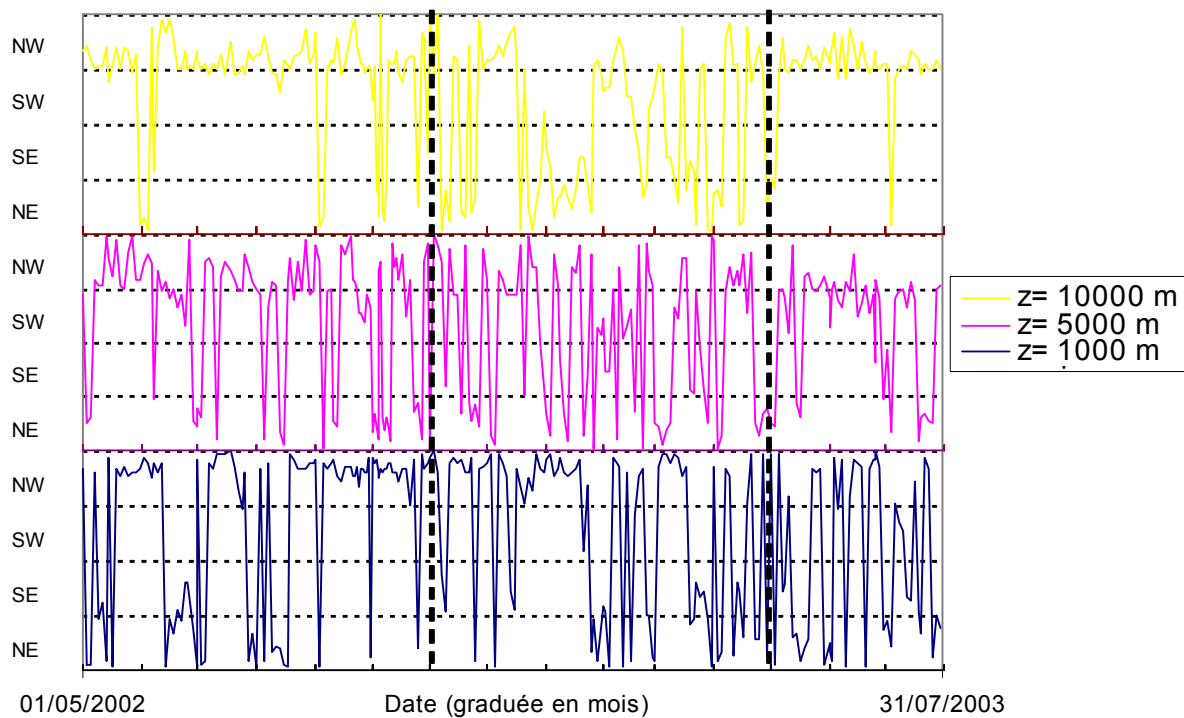


Figure III.8 : Origine des masses d'air d'après les rétrotrajectoires à 3 jours sur la période d'étude (modèle HYSPLIT : d'après <http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)
z= altitude AGM (Above Ground Model)

III.1.3- Mesures ponctuelles de la SAMA sur l'Illimani

Le dispositif météorologique complet n'a été monté que deux fois en mai 2001 et mai 2002 sur le site de l'Illimani (cf paragraphe II.1.2). La SAMA n'a ainsi fonctionné que du 22 au 25 mai 2001 (noté mai 2001) et du 5 mai au 4 juin 2002 (noté mai-juin 2002). Les tableaux ci-dessous issus de Wagnon et al. (2003) montrent une comparaison des moyennes des variables météorologiques (tab. III.1.3) et des termes du bilan énergétique (tab. III.1.4).

- Comparaison des deux périodes d'étude

Tableau III1.3 : Moyennes comparées des variables météorologiques (*Wagnon et al., 2003*)

Données météo	T air ,°C	RH humidité relative, %	u vitesse du vent, m/s	origine du vent	nébulosité* de 0 à 10
mai 2001	-12,1	50	8,4	W	1,6
mai-juin 2002	-10,4	74	8,0	W	4,1**

* la nébulosité est une estimation visuelle par l'observateur, ** du 5 au 16 mai seulement

Tableau III1.4 : Moyennes comparées des termes du bilan énergétique (*Wagnon et al., 2003*)

	R, W m ⁻²	S↓, W m ⁻²	S↑, W m ⁻²	albédo	L↓, W m ⁻²	L↑, W m ⁻²	H, W m ⁻²	LE, W m ⁻²	s, mm w.e./j	G, W m ⁻²
mai 2001	-24,6	277,2	218,8	0,79	167,8	250,8	32,7	-39,9	-1,2	31,8
mai-juin 2002	-12,0	253,4	200,7	0,82	198,4	263,1	11,7	-21,8	-0,7	22,1

R= bilan radiatif, S↓= radiation solaire incidente (short-wave), S↑= radiation solaire réfléchie, albédo= S↑/ S↓, L↓= radiation atmosphérique incidente (long-wave), L↑= radiation du sol, H= flux turbulent de chaleur sensible, LE= flux turbulents de chaleur latente, s= taux de sublimation, G= flux conductif

(cf définition de ces termes au paragraphe II.1.2)

Les résultats météorologiques (tab. III1.3) montrent que la mission de mai 2001 a eu lieu dans des conditions météorologiques typiques de saison sèche, avec du vent fort, un air sec et un ciel dégagé. Au contraire, le séjour de mai 2002 a eu lieu dans des conditions de transition entre saison sèche et saison humide. Les forts vents d'Ouest enregistrés rappellent la saison sèche mais les fortes nébulosité et humidité relative sont plutôt typiques de la saison humide.

En ce qui concerne les termes du bilan énergétique (tab. III1.4) :

- Le bilan radiatif R est négatif sur les deux périodes. C'est surtout une conséquence de l'albédo élevé. Sur les glaciers tropicaux à haute altitude, l'albédo est toujours très fort en raison de la présence de neige fraîche non transformée. Une fraction importante du rayonnement solaire incident S↓ est donc réfléchi à la surface. La faible nébulosité en saison sèche intervient en deuxième lieu. Les jours de mai 2002 présentant du brouillard sur le site (cas du 14 au 18 mai) affichent des bilans radiatifs R plus élevés (voire positifs). L'absence de nuages a deux effets. D'un côté, S↓ augmente car le rayonnement solaire n'est plus réfléchi par les nuages (mais l'albédo de la surface reste fort), de l'autre côté, le rayonnement atmosphérique incidente L↓ est diminué car l'atmosphère va émettre moins. L'effet de diminution de L↓ l'emporte. En conséquence, une faible nébulosité se traduira par des valeurs de R plus négatives. La comparaison des deux bilans radiatifs de mai 2001 et mai-juin 2002 confirme que la première période a été moins nuageuse.
- Les flux turbulents de chaleur sensible H et de chaleur latente LE sont de signes opposés. H positif signifie un apport de chaleur à la surface, les basses couches de l'atmosphère sont refroidies, les conditions sont stables, il n'y a pas de convection. LE négatif est un puits d'énergie, c'est-à-dire que la surface perd de la masse par sublimation. Ces deux flux

dépendent très fortement de la vitesse du vent. Le taux de sublimation est de 1,2 mm w.e./j en mai 2001 et de 0,7 mm w.e./j en mai-juin 2002 (fig. III1.10). Il est conforme à ce qui avait été mesuré lors du carottage de 1999 (*Wagnon et al., 2003*).

- Le flux conductif G positif correspond à un apport de chaleur depuis les couches profondes du manteau neigeux vers la surface. Au début de la saison sèche, la neige sous la surface perd de la chaleur au profit de celle de surface qui reçoit de l'énergie. Concrètement, au cours de la saison, ce flux conductif G positif se traduit par la pénétration d'une onde de froid.

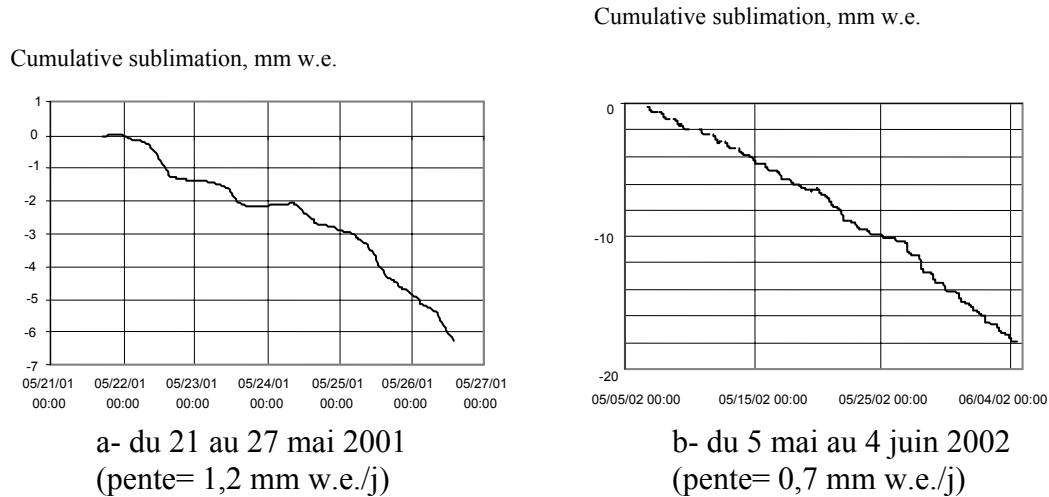


Figure III1.9 : Sublimation cumulée pendant les deux périodes (mai 2001 et mai-juin 2002) sur l'Illimani (*Wagnon et al., 2003*)

- Cycle journalier du bilan énergétique

Nous avons suivi l'évolution des différents termes du bilan énergétique au cours d'une journée moyenne (fig. III1.9) :

- S_{\downarrow} et S_{\uparrow} sont nuls pendant la nuit et dessinent une cloche pendant le jour. A cause du fort albédo, S_{\uparrow} reste très proche de S_{\downarrow} . Le bilan S des courtes longueurs est donc nul pendant la nuit et assez faiblement positif pendant le jour.
- L_{\downarrow} et L_{\uparrow} sont toujours positifs et présente des variations plus faibles au cours du cycle jour/nuit suivant la loi de Stefan-Boltzmann: $L_{\uparrow} = \epsilon_s \sigma T_s^4$ et $L_{\downarrow} = \epsilon_a \sigma T_a^4$ avec σ la constante de Stefan-Boltzmann, ϵ_s l'émissivité de la surface (≈ 1 pour la neige), T_s la température de surface, ϵ_a l'émissivité de l'atmosphère (fonction de la nébulosité) et T_a la température de l'atmosphère. L_{\uparrow} est toujours supérieur à L_{\downarrow} , la surface émet plus de radiations qu'elle n'en reçoit de l'atmosphère, le bilan L des grandes longueurs d'onde est donc négatif et cela aussi bien la nuit que la journée.
- Pour le bilan radiatif R total, on a donc une valeur constante négative pendant la nuit et positive avec un maximum vers midi pendant le jour.
- Les flux turbulents présentent un cycle diurne marqué. H est positif pendant la nuit, ce qui signifie un gain de chaleur par la surface, donc refroidissement de l'atmosphère par la surface, donc des conditions stables. Il va pouvoir compenser le bilan radiatif net négatif pendant la nuit. Ensuite H devient négatif pendant la journée, inversement, des conditions instables convectives peuvent s'installer. LE est proche de zéro pendant la nuit et devient assez négatif pendant la journée, la sublimation est un puits d'énergie important, qui va pouvoir compenser le bilan radiatif net positif pendant le jour.

- Le flux conductif G est positif pendant la nuit, ce qui signifie que le manteau apporte de la chaleur à la neige de surface, et légèrement négatif pendant le jour, lorsque la neige de surface réchauffe le manteau neigeux sous-jacent.

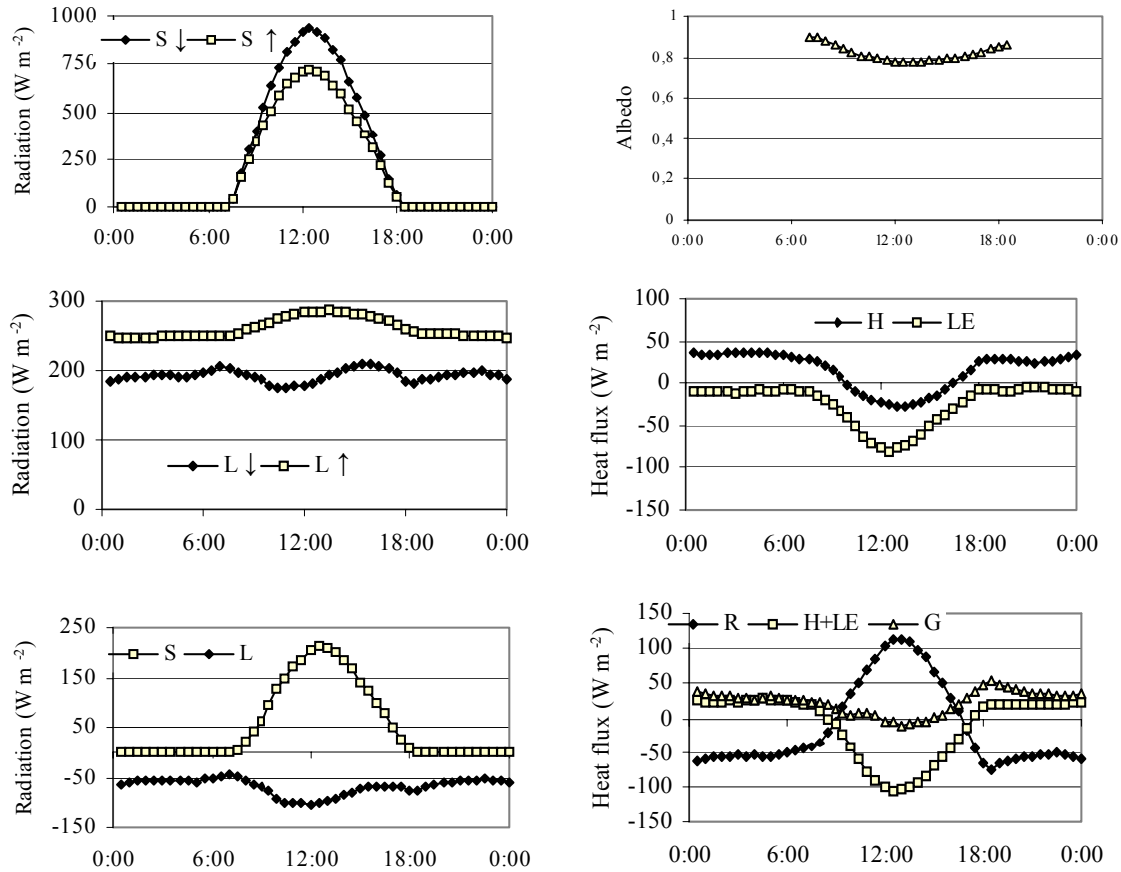


Figure III.1.10 : Cycle diurne moyen des différents termes du bilan énergétique (périodes de mai 2001 et mai-juin 2002 mélangées) (d'après *Wagnon et al., 2003*)
Même légende que tab. III.1.4 + S (net "Short-Wave") = $S \downarrow - S \uparrow$; L (net "Long-Wave") = $L \downarrow - L \uparrow$; $R = S + L$.

III.1.4- Bilan sur les données météorologiques

Nous avons utilisé les données corrigées du pluviomètre de la COBEE et les données du pluviomètre Géonor pour obtenir les cumuls de précipitations saisonnières (tab. III.1.2) et les diagrammes de précipitations journalières (fig. III.1.2, III.1.3 et III.1.4). Les années 2000-2001 à 2002-2003 ont été des années contrastées mais pas extrêmes si on les compare aux 30 dernières années. En ce qui concerne les saisons sèches, nous avons eu une SS 2001 plus ou moins normale, une SS 2002 assez humide et un début de SS 2003 extrêmement sec. En ce qui concerne les trois saisons humides, elles ont été à 10 % près dans la normale : la SH 2000-2001 légèrement plus humide, la SH 2001-2002 légèrement plus sèche et la SH 2002-2003 conforme à la médiane des 30 dernières années.

Toute une base de données météorologiques est disponible sur le site de Plataforma Zongo grâce à une station météorologique fixe. Les variables mesurées : rayonnement solaire, température, humidité et vent, présentent des saisonnalités plus ou moins marquées. Nous avons complété ces mesures au sol par des réanalyses de vent et des simulations de rétrotrajectoires à différentes altitudes. Ces séries de données issues de modèles, sont probablement perturbées par les phénomènes de convection et les effets topographiques. Nous les considérerons cependant comme indicatrice de l'origine générale des masses d'air.

Sur le site de l'Illimani, les données météorologiques ponctuelles issues de la SAMA ont montré que la mission de mai 2001 s'est réalisée dans des conditions de saison sèche alors que celle de mai 2002 dans des conditions atypiques. Le bilan énergétique établi sur le glacier de l'Illimani sur ces deux périodes apparaît contrôlé par deux termes: (i) le bilan radiatif R qui est faible en raison d'un albédo élevé et d'une faible nébulosité en saison sèche, et (ii) les flux turbulents $H+LE$ d'autant plus importants en saison sèche que la vitesse du vent est importante. Le flux turbulent de chaleur latente négatif signifie une perte de neige par sublimation avec un taux compris entre 0,7 et 1,2 mm w.e./jour (*Wagnon et al., 2003*).

Ces résultats vont nous être utiles pour comprendre l'évolution de la composition chimique de neige et le suivi de la composition chimique des aérosols.

III.2- Profils de concentrations le long des puits profonds

III.2.1- Objectifs des prélèvements dans les puits profonds

Le but des prélèvements des puits profonds (tab. III2.1) était d'échantillonner la neige sur au moins 2 années (année hydrologique 2001-2002 et 2002-2003), afin de pouvoir étudier la saisonnalité et de ré-échantillonner, si possible, plusieurs fois la même couche : lorsqu'elle était en surface et après enfouissement, afin de voir son évolution éventuelle. Nous rappelons que les puits profonds ont été creusés au cours des missions de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003. Leur profondeur a été choisie de façon à recouvrir les prélèvements précédents et leur résolution en fonction de la précision souhaitée (cf tab. II.4).

Tableau III2.1 : Objectifs des différents puits profonds creusés

Date des puits profonds	Profondeur	Objectifs principaux
18-20 Fév. 2002	200 cm	- retrouver la couche de mai 2001 - échantillonner la neige du début de SH 2001-2002 et de SS 2001
10-12 Mai 2002	290 cm	- retrouver la couche de février 2002 - ré-échantillonner la neige de SH 2001-2002 en entier et de SS 2001
24-25 Oct. 2002	270 cm	- retrouver la couche de mai-juin 2002 - échantillonner la neige de SS 2002 en entier - ré-échantillonner la neige de SH 2001-2002 et de SS 2001
12-13 Juil. 2003	300 cm	- échantillonner finement toute la neige de mai 2002 à juillet 2003 de façon à pouvoir comparer avec les prélèvements d'aérosols sur cette période

III.2.2- Datation des puits profonds et calage par les profils chimiques du calcium

- Datation des puits profonds par les balises et la stratigraphie

Nous avons utilisé dans un premier temps les mesures d'émergence des balises et la stratigraphie (fig. III2.1). Les mesures d'émergence des balises nous ont permis de replacer grossièrement les dates des missions précédentes sur le nouveau puits. La stratigraphie a ajouté certaines horizons repères : par exemple, une couche de grêlons très gros en février 2002, retrouvée dans les puits suivants (** sur fig. III2.1) ou bien une couche de glace sale dans le puits de mai 2002 (* sur fig. III2.1) marquant la fin de la saison sèche 2001 (SS 2001). De manière générale, on peut aussi délimiter les saisons par la taille des grains. La grande majorité des cristaux sont des grains ronds à cause du métamorphisme rapide de la neige, les grains ont tendance à être plus gros en saison humide (SH) qu'en saison sèche (SS), car c'est à ce moment que la radiation est la plus forte et la température plus élevée. Cette règle n'est pas toujours respectée. Dans le puits de juillet 2003, la présence de gros grains jusqu'en surface sans croûte de glace (***) sur fig. III2.1) suggère qu'il y a très peu de neige pour le

début de la saison sèche 2003 (SS 2003) et que c'est directement la neige de saison humide 2002-2003 (SH 2002-2003) qui affleure. Cette hypothèse est confirmée par les données pluviométriques de Plataforma Zongo où les précipitations n'ont été que de 1,0 cm en mai-juin-juillet (cf tab. B.3).

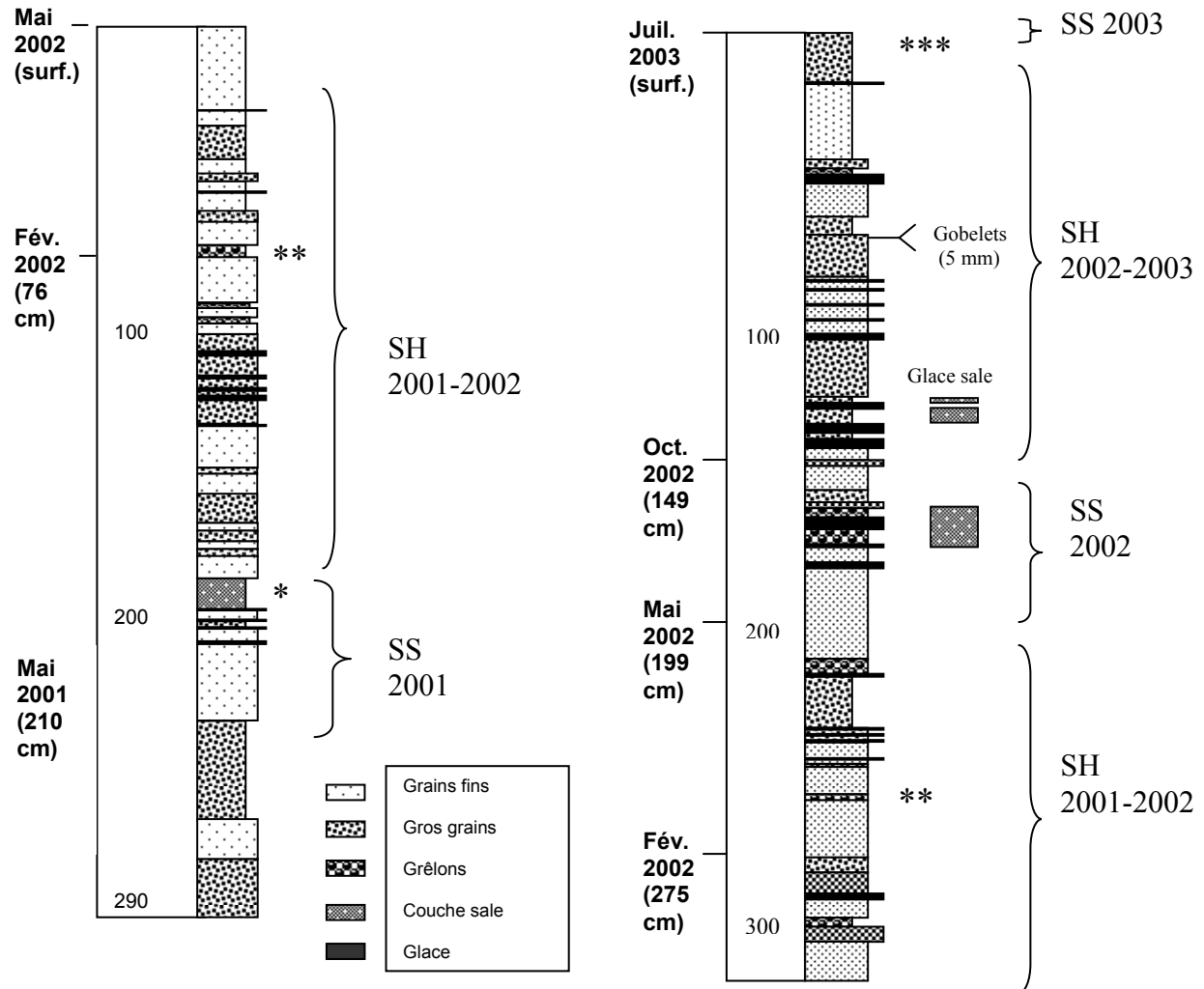


Figure III.2.1 : Datation provisoire des puits de mai 2002 et juillet 2003 par les mesures de balises et la stratigraphie (SS= Saison Sèche, SH= Saison Humide)

* couche de glace sale marquant la fin de la saison sèche 2001,

** horizon repère des grêlons de février 2002,

*** absence de la couche du début de la saison sèche 2003

Cependant, nous soulignons les limites de cette approche. D'une part, il y a une variabilité spatiale possible dans l'accumulation et une erreur de lecture sur les émergences des balises, qui correspond à celle de la hauteur des sastrugis. D'autre part, entre deux prélèvements, l'enfouissement a entraîné la compaction et le métamorphisme de la neige et la stratigraphie a pu changer. Par exemple, entre les puits de mai 2002 et de juillet 2003, il y a un recouvrement de 100 cm. Si l'on regarde dans le détail l'ordre des couches, on peut à peine deviner la même séquence, on observe une couche de grêlons et des pellicules de glace supplémentaires dans le puits de juillet 2003. L'horizon repère de grêlons de février 2002 (**

sur fig. III2.1, si toutefois il s'agit bien de celui-là) se retrouve plus haut que prévu dans le puits de juillet 2003, décalé par rapport à ce que prévoit la mesure de la balise. Les 76 premiers cm de surface prélevés en mai 2002 se retrouvent alors avec une épaisseur inférieure en juillet 2003.

- Calage des puits profonds par les profils chimique du calcium

La figure III.2.2 présente, pour les 4 dates de prélèvement, les profils de Ca^{2+} .

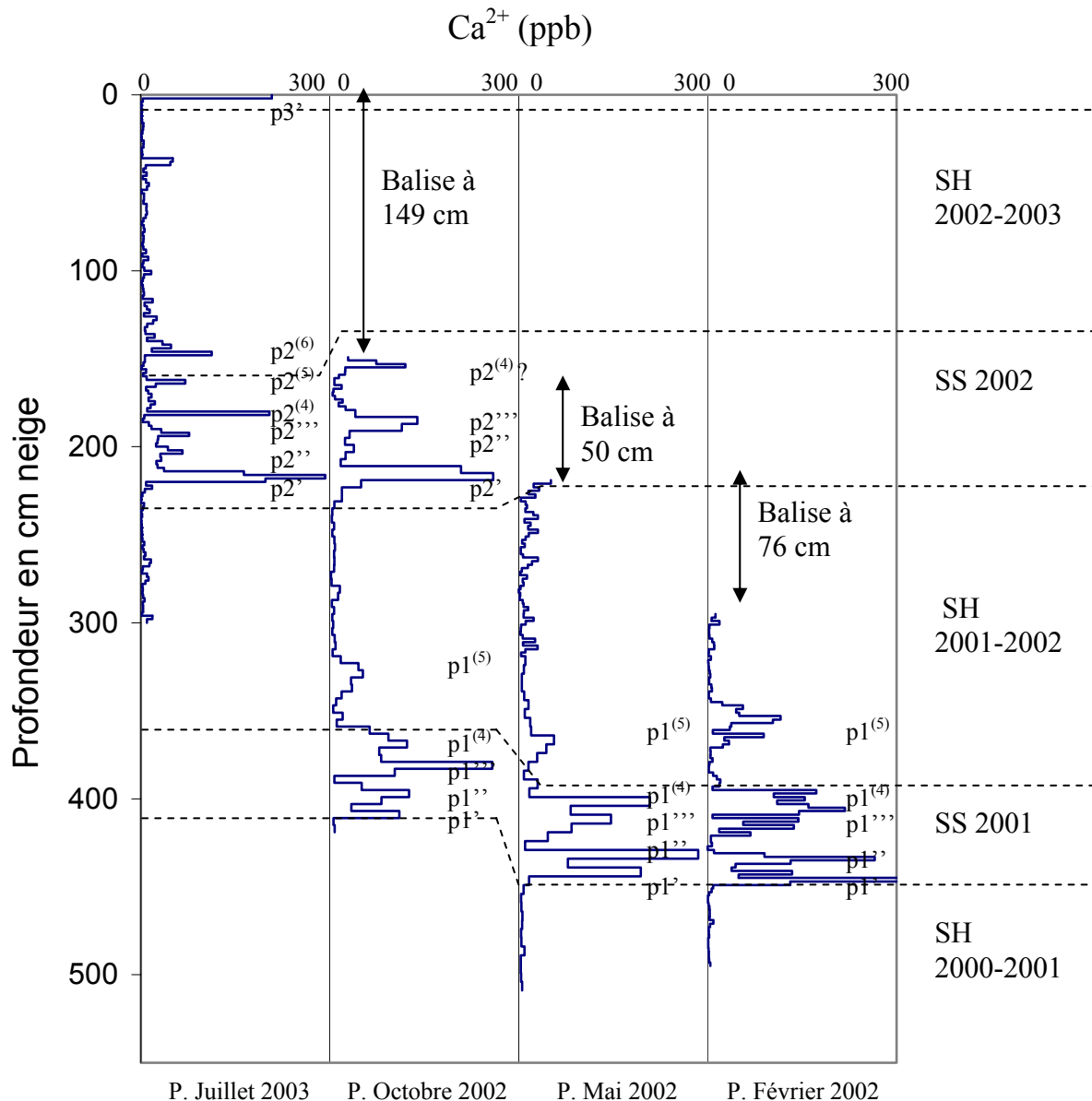


Figure III.2.2 : Profils de Ca^{2+} pour les 4 puits profonds, en profondeur de neige et positionnés par les émergences des balises (SS= Saison sèche, SH= Saison Humide)
 p1' premier pic de SS 2001, p1'' deuxième pic de SS 2001, etc... jusqu'à p1⁽⁵⁾,
 p2' premier pic de SS 2002, p2'' deuxième pic de SS 2002, etc... jusqu'à p1⁽⁶⁾,
 et p3' premier pic de SS 2003.

Le puits de juillet 2003 commence à la profondeur 0, les puits antérieurs ont été positionnés en profondeur grâce aux mesures des balises. L'ion Ca^{2+} a été choisi comme espèce chimique de référence car il présente une saisonnalité très marquée (*De Angelis et al., 2003*). Plusieurs pics importants sont vus en saison sèche sur ses profils, ils ont été numérotés pour plus de clarté et ont servi pour repérer les saisons (fig. III.2.2). La succession et l'ordre relatif de ces pics forment un certain motif, qui est assez bien conservé d'un profil à l'autre. Le 1^{er} pic de SS (p1' pour SS 2001, p2' pour SS 2002 et p3' pour SS 2003) est en général très marqué, il marque le passage brutal de SH à SS. La transition saison sèche- saison humide plus progressive (*Sicart, 1998*), montre des pics de Ca^{2+} d'amplitude décroissante. L'année hydrologique 2001-2002 a pu être échantillonnée 3 fois. On observe clairement des écarts dans les profondeurs repères et les épaisseurs des couches. Les couches prélevées en surface se sont retrouvées systématiquement avec une épaisseur moindre lors des missions suivantes. Par exemple, la couche de SH 2001-2002 représentait 135 cm de neige dans le puits de mai 2002 et seulement 88 cm dans le puits d'octobre 2002. Nous allons voir (fig. III.2.4) que la compaction des couches est responsable, pour une large partie, de cet écart. L'amplitude des pics de concentration est également changeante d'un puits à l'autre, mais cela s'explique par une résolution variable de l'échantillonnage: la haute résolution de février 2002 (2 cm) permet de visualiser des pics très élevés et fins tandis que la résolution plus grossière d'octobre 2002 (4 à 5 cm) induit un lissage du signal.

Les profils de densité sont indispensables pour corriger l'effet de compaction (fig. III.2.3). D'une manière générale, la densité augmente avec la profondeur, dans tous les puits: de 0,3 en surface à environ 0,45 à 3 m. Ainsi la couche prélevée en surface en mai 2002 avec une densité de 0,3 a été re-prélevée en juillet 2003 à 2m de profondeur avec une densité aux environs de 0,4. Ceci explique son changement d'épaisseur.

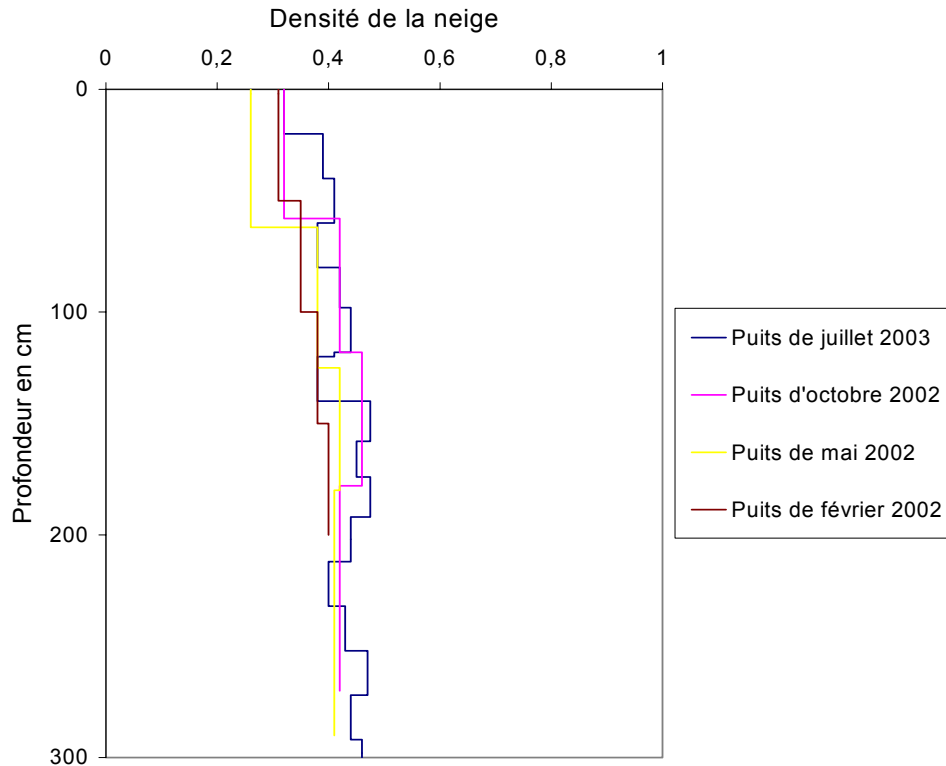


Figure III.2.3 : Profils de densité des différents puits

Comme pour les carottes de glace, on va devoir raisonner en profondeur d'équivalent eau (w.e. water equivalent) plutôt qu'en profondeur de neige. Nous avons donc converti les profondeurs de neige en profondeurs d'équivalent eau :

Épaisseur w.e. = Épaisseur neige * Densité.

Les profils de Ca^{2+} corrigés de la compaction sont présentés sur la figure III.2.4. Nous n'avons, cette fois, pas utilisé les balises pour la position relative des différents puits. Le puits de juillet 2003 commence à la profondeur 0, le puits d'octobre 2002 est calé sur le premier pic p2' de SS 2002 de juillet 2003, les puits de mai 2002 et février 2002 sont calés sur le premier pic p1' de SS 2001 d'octobre 2002. Ce calage donne de bons résultats, les épaisseurs w.e. des différentes saisons sont bien conservées d'un puits à l'autre, nous l'utiliserons dans la suite pour tous les autres ions.

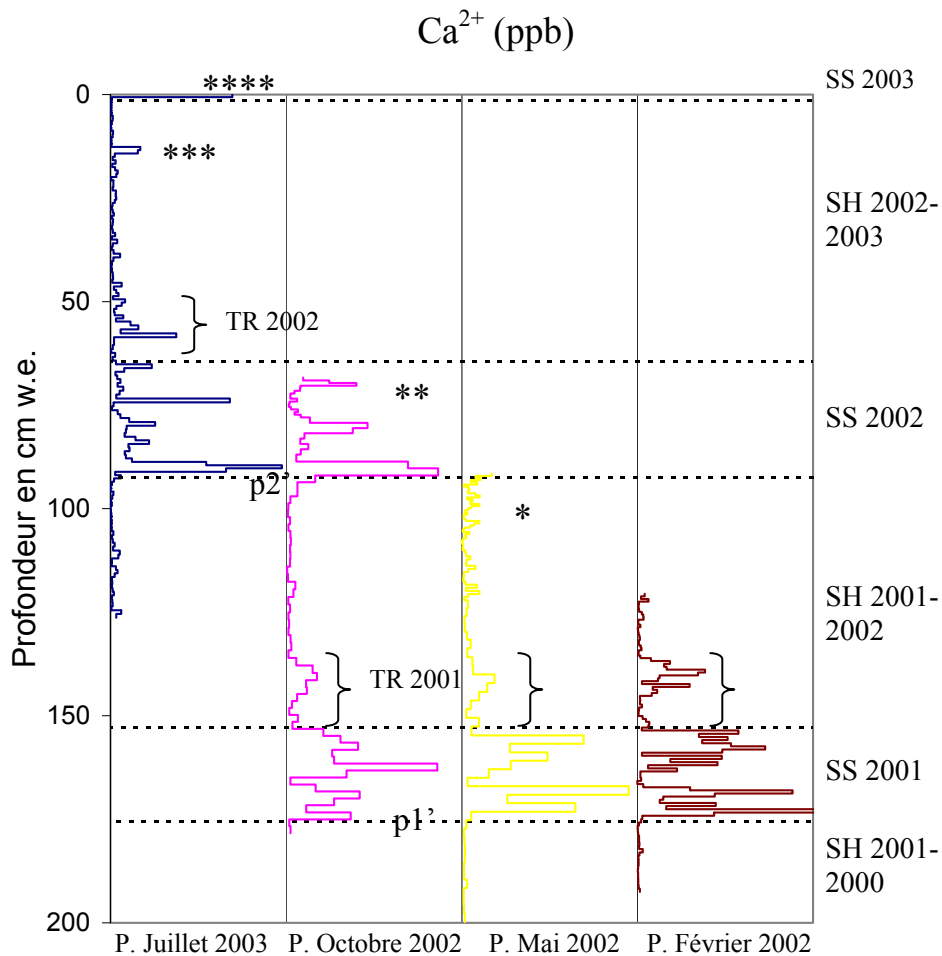


Figure III.2.4 : Profils de Ca^{2+} des 4 puits profonds calés, et tenant compte de la compaction
SS= Saison Sèche, SH= Saison Humide, TR= Transition

p2' et p1', premiers pics de SS2002 et SS2001, utilisés par le calage des puits

Puits de juillet 2003 débutant à la profondeur 0 cm, puits d'octobre 2002 débutant à 69 cm w.e., puits de mai 2002 débutant à 92 cm w.e. et puits de février 2002 débutant à 120 cm w.e.

*, **, *** et **** : anomalies des profils de Ca^{2+} détaillées à la suite :

* : la fin de SH 2001-2002 présente beaucoup plus de variations dans le puits de mai 2002 que dans les puits suivants. Ce n'est pas un effet d'échantillonnage car les prélèvements ont également été effectués tous les 2 cm en juillet 2003.

** : le motif de SS 2002 est variable. Les pics p2'' et p2''' (revoir numérotation des pics sur fig. III.2.2) sont d'importance relative différente entre le puits d'octobre 2002 et le puits de juillet 2003, p2⁽⁴⁾ se retrouve plus bas lors du second prélèvement. Comme le puits de juillet 2003 recoupe toute la SS 2002, que cette couche était déjà bien enfouie et que la résolution était plus fine, c'est elle qui servira de référence.

*** : vers la fin de SH 2002-2003, on observe un pic inhabituel. Celui-ci se retrouve pour d'autres espèces minérales.

**** : le début de SS2003 est très peu épais et on n'observe qu'un pic d'amplitude modérée.

- Repérage des saisons

Avec le calage utilisé (cf fig. III.2.4), nous avons obtenu le découpage suivant des saisons en fonction de la profondeur dans le puits de juillet 2003 :

- SS 2003 incomplète : de 0 à 1,3 cm
- SH 2002-2003 : de 1,3 à 64,5 cm ; on distinguera la saison humide stricte (SH 2003) de 1,3 à 45 cm et une période de transition (TR 2002) de 45 à 64,5 cm
- SS 2002 : de 64,5 à 92,5 cm
- SH 2001-2002 : de 92,5 à 153 cm ; on distinguera la saison humide stricte (SH 2002) de 92,5 à 136 cm et une période de transition (TR 2001) de 136 à 153cm,
- SS 2001 : de 153 à 175,5 cm,
- SH 2000-2001 incomplète : de 175,5 à 200 cm.

Nous en avons déduit les accumulations nettes pour chacune de ces saisons sur l'Illimani (tab. III.2.2) et les comparons aux résultats des carottes de glace.

Tableau III.2.2 : Accumulations nettes mesurées sur l'Illimani

	Carotte de glace		Neige des puits profonds (cette thèse)					
	SH	SS	SH * 2000 -2001	SS 2001	SH 2001- 2002	SS 2002	SH 2002- 2003	SS * 2003
Accumulation saisonnière (cm w.e.)	?	?	> 24,5	22,5	60,5	28,0	63,2	> 1,3
Accumulation annuelle (cm w.e.)	Moyenne 1964- 1999		Année 2000-2001		Année 2001-2002		Année 2002-2003	
	64 (1) 58 (2)		Incomplet (> 47,0)		88,5		Incomplet (> 64,5)	

* SH 2000-2001 et SS 2003 incomplètes

(1) *Correia et al., 2003a* d'après la carotte A

(2) *Knüsel et al., 2003b* d'après la carotte B

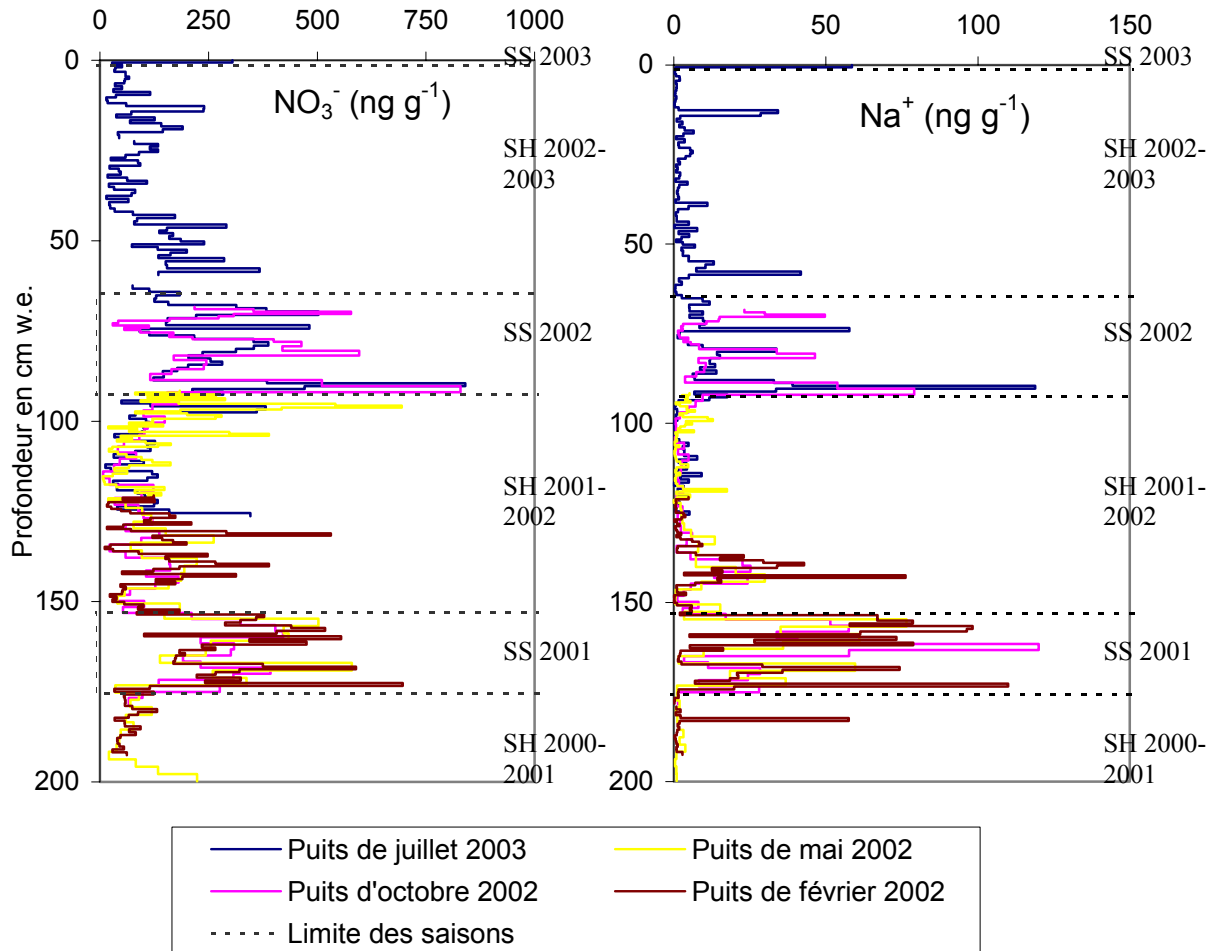
L'accumulation nette annuelle de l'année 2001-2002 de 88,5 cm w.e. est largement supérieure à la moyenne calculée de 1964 à 1999 sur les carottes de glace (*Correia et al., 2003a ; Knüsel et al., 2003b*). La répartition saisonnière donne 68 % de l'accumulation nette en saison humide et 32 % en saison sèche. D'après l'étude des données pluviométriques à Plataforma Zongo depuis les 30 dernières années (cf bilan des données météorologiques), la SS 2001 a été plus représentative des 30 dernières saisons sèches que la SS 2002 et la SH

2002-2003 a de même été plus représentative des 30 dernières saisons humides que la SH 2001-2002. Le même calcul effectué sur ces deux saisons (SH 2002-2003 et SS 2001) donne une accumulation nette annuelle de 85,8 cm avec 74 % en SH et 26 % en SS.

III.2.3 – Présentation de la base de données

- Profils chimiques de 0 à 200 cm w.e.

De la même façon que pour Ca^{2+} , nous avons pu tracer pour chacune des 13 espèces chimiques accessibles par IC ainsi que pour le bilan ionique, l'évolution de leurs concentrations le long des puits profonds. La totalité de ces graphes figure dans l'annexe C (fig. C.1 à C.14) dont nous ne présentons ici qu'un extrait avec deux exemples caractéristiques. Le profil de Na^+ montre les pics les plus importants en SS et des valeurs très faibles en SH alors que celui de NO_3^- montre également les pics les plus importants en SS mais des variations significatives en SH.



Extraits de l'annexe C (fig. C.6 et C.9: Profils des puits de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour NO_3^- et Na^+)

Profondeurs calées au paragraphe III.2.2 ; SS= Saison Sèche, SH= Saison Humide

Nous commentons ici visuellement les profils, une analyse méthodique de tous les éléments suivra (voir tab. III.2.3 et III.2.4). La plupart des ions montrent des concentrations plus fortes en saison sèche. Sur les profils de HCOO^- (fig. C.3), NO_3^- (fig. C.6) et NH_4^+ (fig. C.10), des pics importants ont cependant été enregistrés au cours des deux saisons humides. Certains ions semblent être plus abondants l'une des deux années. Par exemple, les concentrations de Cl^- (fig. C.5) et SO_4^{2-} (fig. C.7) sont plus faibles en SS 2002 qu'en SS 2001 mais plus fortes en SH 2002-2003 qu'en SH 2001-2002.

Les profils des 4 puits se superposent en général bien (c'est le cas en particulier de NO_3^- (fig. C.6)), sauf pour certains ions où le profil chimique d'un puits semble ne pas « se conserver ». Par exemple, dans le cas de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (fig. C.8), les fortes variations de SH 2001-2002 observées en février 2002, ont disparu dans les puits suivants. Une anomalie similaire est visible sur les profils de CH_3COO^- (fig. C.2) où le signal saisonnier de SS 2002 dans le puits d'octobre 2002 semble s'être atténué dans le puits de juillet 2003.

- Ordres de grandeur des concentrations ioniques dans la neige des puits profonds

Le tableau III.2.3 présente les grandeurs caractéristiques de la base de données : 413 échantillons parmi lesquels on a pu distinguer 284 échantillons de saison humide et 103 échantillons de saison sèche.

Tableau III.2.3 : Valeurs moyennes, écart-types, minima, médianes et maxima des concentrations ioniques (ng g^{-1}) dans la neige des puits profonds de l'Illimani.

	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Neige totale des puits profonds 2000-2003 ($N_{\text{tot}} = 413$)													
C_{moy}	0,6	22	83	0,9	24	157	184	3,4	10,3	71	7,8	4,4	29
$\pm \sigma$	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	1,2	12	80	1,3	34	138	248	5,3	19	81	13,6	6,9	56
dont Saison Humide ($N_{\text{SH}} = 284$)													
C_{moy}	0,3	20	64	0,6	14	109	102	1,6	4,4	45	3,2	2,1	10,7
$\pm \sigma$	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	0,5	11	50	0,9	21	92	146	2,0	8,2	49	4,8	2,8	15,5
Min	0	5,3	9,3	0	0,1	6,8	1,2	0	0	0,3	0	0	0
Med	0,1	19	47	0	6,9	87	43	1,0	1,8	29	1,7	1,2	5,3
Max	2,9	133	304	4,7	139	694	1083	15	76	317	48	24	116
dont Saison Sèche ($N_{\text{SS}} = 103$)													
C_{moy}	1,5	29	138	2,0	53	296	419	8,6	28	148	21	11	80
$\pm \sigma$	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	1,9	13	119	1,8	48	159	324	7,9	29	107	20	10	90
Min	0	11	17	0,4	3,1	30	32	0,9	1,2	14	1,8	0,5	2,9
Med	0,7	26	103	1,4	34	265	316	5,9	15	117	17	8,2	43
Max	10	86	685	14	233	840	1712	36	120	455	148	50	607

Les ions sont présentés dans l'ordre de leur analyse : 8 anions puis 5 cations

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Les concentrations ioniques moyennes dans la neige des puits profonds sont similaires à celles mesurées de 0 à 50 mètres dans la carotte de glace par M. de Angelis (cf tab. I.3) : les concentrations les plus fortes concernent les ions HCOO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+} , celles de

CH_3COO^- , Cl^- , Na^+ et K^+ sont faibles et celles de F^- , CH_3SO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et Mg^{2+} souvent proches de l'incertitude analytique (cf tab. II.13). Les forts écart-types de F^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} traduisent des différences de concentration importantes entre saison sèche et saison humide pour ces espèces tandis que CH_3COO^- , HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ ont des variations plus faibles. Les rapports de saisonnalité des concentrations (rapport SS/SH) les plus forts sont rencontrés pour les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} et sont compris entre 5 et 7,5.

Si on exprime les concentrations C en microéquivalents par litre :

$$C (\mu\text{Eq l}^{-1}) = C (\text{ng g}^{-1}) * 10^{-3} * \rho_{\text{eau}} (\text{g l}^{-1}) / M (\text{g mol}^{-1}) * |v|,$$

avec ρ_{eau} masse volumique de l'eau égale à 1000 g l^{-1} , M masse molaire de l'ion considéré et v sa valence, le bilan ionique est obtenu par :

$$\text{BI} (\mu\text{Eq l}^{-1}) = \sum \text{Anions} (\mu\text{Eq l}^{-1}) - \sum \text{Cations} (\mu\text{Eq l}^{-1}).$$

Théoriquement, si l'on mesure tous les ions, on doit avoir un bilan ionique nul. Or ici, il manque H^+ , OH^- , HCO_3^- non mesurés. Le bilan ionique est classiquement interprété dans les neiges acides, comme un terme d'acidité équivalente (*Legrand and De Angelis, 1996*), ce qui est le cas sur l'Illimani (*De Angelis et al., 2003*). La charge ionique moyenne ($\sum \text{Anions} + \sum \text{Cations}$) de la neige des puits profonds est de $18,8 \mu\text{Eq l}^{-1}$. Le rapport de saisonnalité des concentrations totales Saison Sèche / Saison Humide est de 3 (fig III2.5).

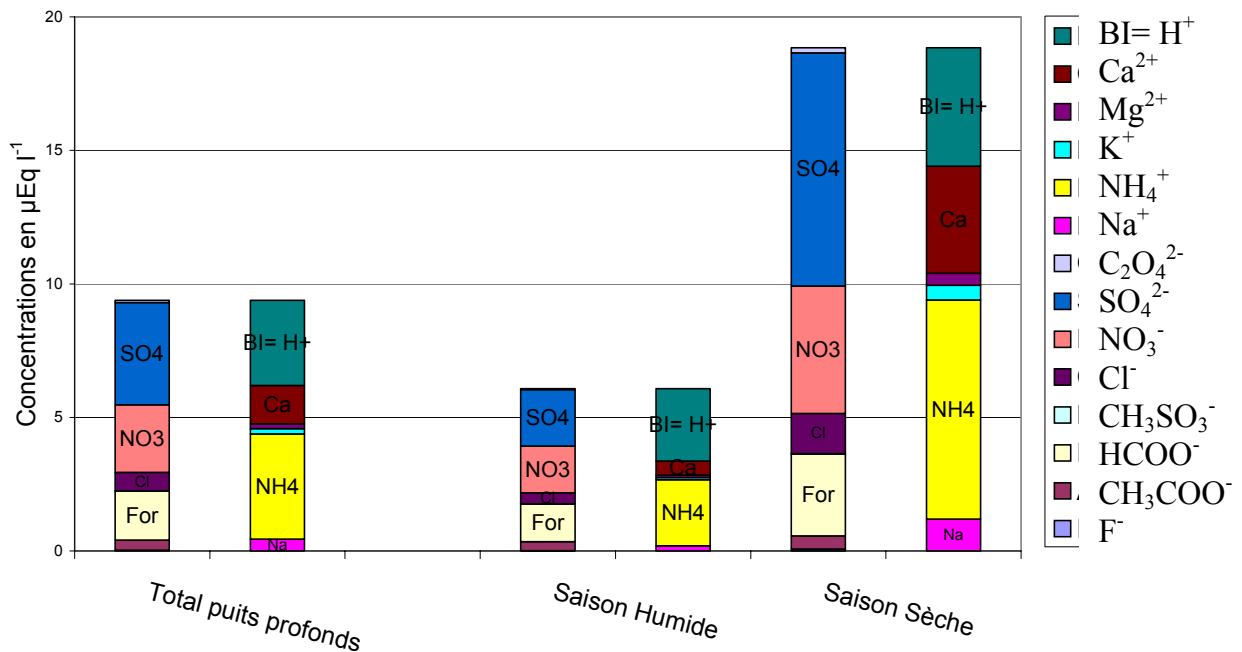


Fig. III2.5 : Composition ionique moyenne en $\mu\text{Eq l}^{-1}$ de la neige totale des puits profonds

- Quantités ioniques déposées

Une des raisons des différences de concentrations observées entre saison sèche et saison humide est la différence d'accumulation qui dilue le signal en saison humide et le concentre en saison sèche. Pour s'affranchir de cet effet, nous avons calculé pour chaque saison, les quantités déposées (tab. III2.4) par :

$$\text{Quantité déposée} (\text{nEq cm}^{-2}) = \sum (\text{Concentration} (\mu\text{Eq l}^{-1}) * \text{Epaisseur} (\text{cm w.e.}))$$

Tableau III2.4 : Quantités ioniques déposées par saison et par puits en nEq cm⁻².

Saisons	Ions Puits	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
SH2002-2003	Juil 03	1,0	21	87	0,3	27	99	179	1,3	11,1	139	3,8	11,3	32
SS 2002	Juil 03	1,3	12	71	0,4	26	119	190	5,5	20	154	9,3	16	67
SH 2001-2002	Oct 02	0,9	20,2	82	0,2	23	86	144	1,1	12,8	152	5,2	11	38
	Mai 02	0,7	23,8	108	0,6	31	132	154	2,6	15,4	230	7,7	14,3	48
	Moy	0,8	22	95	0,4	27	109	149	1,8	14,2	191	6,5	12,7	43
SS 2001	Oct 02	1,7	10	71	0,3	42	101	217	2,8	35	188	14	27	102
	Mai 02	1,6	6,9	65	0,8	40	106	219	2,8	30	212	14	26	118
	Fév 02	2,2	8,0	72	0,7	43	110	231	3,3	36	223	15	25	116
	Moy.	1,8	8,5	69	0,6	42	106	222	3,0	34	208	14	26	112

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

En sommant les quantités ioniques moyennes déposées pour chacune de ces saisons, nous calculons un total de 8,1 µEq m⁻² déposés (Σ Anions+ Σ Cations) pour SH 2001-2002 et de 9,1 µEq m⁻² pour SS 2001. Ce résultat est surprenant : malgré la différence de concentration, les quantités déposées par saison sont presque identiques (fig. III2.6).

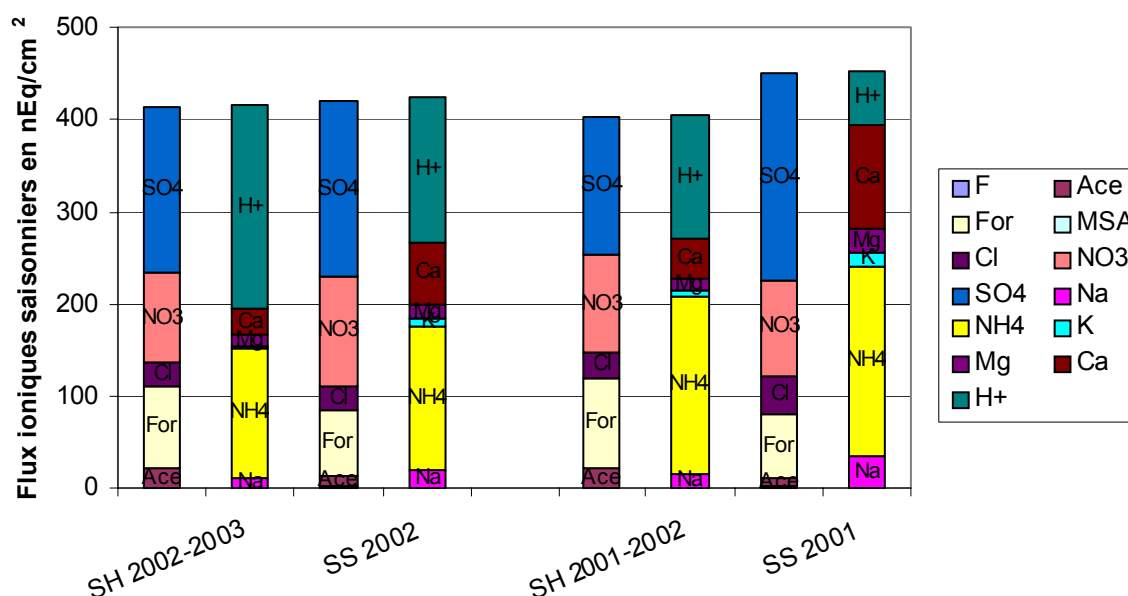


Figure III2.6 : Comparaison des quantités ioniques déposées par saison en 2002-2003 et 2001-2002

SS= Saison Sèche, SH= Saison Humide

Des différences de la composition chimique de la neige sont visibles entre les années 2001-2002 et 2002-2003 et concernent essentiellement SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ et H⁺. Cette variabilité chimique inter-annuelle, est également visible dans la carotte de glace (*De Angelis et al., en préparation*). Sur les profils de Cl⁻ (fig. C.5) et SO₄²⁻ (fig. C.7), des pics inhabituels sont apparus vers la fin de la SH 2002-2003. Le dépôt d'acidité équivalente de cette saison est également beaucoup plus fort que l'année précédente, suggérant la présence de H₂SO₄, probablement lié à un bruit de fond volcanique plus élevé. Cependant, la seule éruption

remarquable dans les Andes cette année, a eu lieu en Equateur, à 3000 km au Nord. Il s'agit de l'explosion du Reventador, 3485 m, le 3 novembre 2002, dont voici quelques caractéristiques (*J.-P. Eissen, communication personnelle, 2004*). Cette éruption, courte mais très violente (VEI = 4), a été la plus forte en Equateur depuis 1886. Le panache de la phase paroxysmale est monté jusque vers 18 km. La majorité des cendres et des gaz sont partis vers l'Ouest au moins jusqu'à la côte. Seule une petite partie des gaz et cendres très fines a atteint une altitude suffisante pour partir vers l'Est. Le satellite TOMS (NOAA) a mesuré 60 000 T (tonnes) de SO₂ le 3 novembre et de 5 000 à 20 000 T/j du 4 au 21 novembre 2002 (plus de détails sont disponibles sur <http://www.osei.noaa.gov/Events/Volcano/Ecuador/2002/>).

En ce qui concerne Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺, les faibles quantités observées en SS 2002 pourrait être dues au fait que cette saison sèche était particulièrement humide, ce qui a pu réduire la production de poussières désertiques locales.

III.2.4- Bilan sur les puits profonds

Une datation de la neige des puits profonds a pu être proposée à partir des mesures d'émergences des balises entre chaque mission et de la stratigraphie des puits. Les profils ont ensuite été calés les uns par rapport aux autres grâce au signal saisonnier de Ca²⁺. Au cours des deux saisons sèches entièrement échantillonnées, le premier pic de SS a été le plus brutal tandis que les suivants ont été de plus faible amplitude, montrant une transition progressive vers la saison humide suivante (cf fig. III2.4). L'accumulation nette mesurée est de l'ordre de 20-30 cm w.e. en saison sèche et contribue pour 25-32 % au total annuel (cf tab. III2.2).

Les ions majoritaires dans la composition chimique de la neige sont HCOO⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et Ca²⁺ (cf tab. III2.3 et fig. III2.5). Les concentrations de HCOO⁻, NO₃⁻ et NH₄⁺ ont montré une variabilité intra-saisonnière importante en saison humide mais ont atteint leur maxima en saison sèche alors que la saisonnalité est plus marquée pour Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Le rapport de saisonnalité moyen des concentrations est de 3 alors que les quantités déposées sont presque identiques entre SS et SH (cf tab. III2.4). Une variabilité inter-annuelle des sources est évoquée pour expliquer les différences entre 2001-2002 et 2002-2003.

Dans le paragraphe suivant, les profils des puits profonds vont nous servir pour repositionner les profils de neige de surface après leur enfouissement et détecter leur éventuelle évolution chimique.

III.3- Composition chimique de la neige de surface

III.3.1- Objectifs des prélèvements de neige de surface

Les objectifs de ces prélèvements de neige de surface (tab. III3.1) étaient de mieux connaître la nature des dépôts initiaux et éventuellement de pouvoir détecter leur évolution en surface ou pendant l'enfouissement. Un effet de la sublimation sur la chimie de la neige était particulièrement attendu. Le moment et la durée des missions sur l'Illimani avaient été choisis de façon à ce que les prélèvements de surface soient les plus représentatifs possibles de l'année hydrologique. Les missions "longues" de mai 2001 et mai 2002 ont permis de suivre l'évolution chimique de la neige exposée à la surface sur des périodes de temps de 6 jours et 13 jours. La montée éclair de juin 2002 n'était qu'un aller-retour pour un seul prélèvement. Les missions de février 2002 et octobre 2002 ont été raccourcies, l'une pour cause de mauvais temps persistant et l'autre en raison d'un problème de santé lié à l'altitude. Dans la suite, nous présenterons les résultats des différentes missions dans l'ordre chronologique.

Tableau III3.1 : Objectifs des prélèvements de neige de surface sur l'Illimani

Dates des missions	Période de l'année	Objectifs principaux
Mai 2001 (du 18 au 26)	Début de saison sèche 2001	- faire un suivi journalier de la neige de surface en saison sèche - étudier la variabilité spatiale
Février 2002 (du 17 au 21)	Milieu de saison humide 2001-2002	- analyser la chimie des précipitations fraîches et leur éventuelle évolution
Mai 2002 (du 3 au 17)	Début de saison sèche 2002	- faire le même suivi qu'en mai 2001 mais sur une période plus longue - étudier la variabilité spatiale
Juin 2002 (13 et 14)	Milieu de saison sèche 2002	- étendre le suivi de mai 2002 après un mois de saison sèche
Juillet 2003 (du 10 au 14)	Milieu de saison sèche 2003	- caractériser l'état de la surface

III.3.2- Résultats du suivi journalier de mai 2001

- Conditions météorologiques pendant la mission de mai 2001

D'après le diagramme des précipitations de l'année 2000-2001 à Plataforma Zongo (cf fig. III1.2), la mission de mai 2001 s'est déroulée au moment précis du passage en saison sèche. Les précipitations ont cessé à partir du 20 mai jusqu'à la fin juin-début juillet. Sur la période des 50 à 75 jours secs consécutifs, les précipitations cumulées ont été seulement de 2 cm. Vers la mi-août, il s'est produit un fort événement de précipitation inhabituel qui a marqué le début d'une transition plus progressive vers des conditions plus humides.

Les relevés météorologiques sur le site de l'Illimani, ont signalé des précipitations le 19 et 20 mai, jours de l'ascension. Le beau temps s'est installé à partir du 21 mai. Pour tous

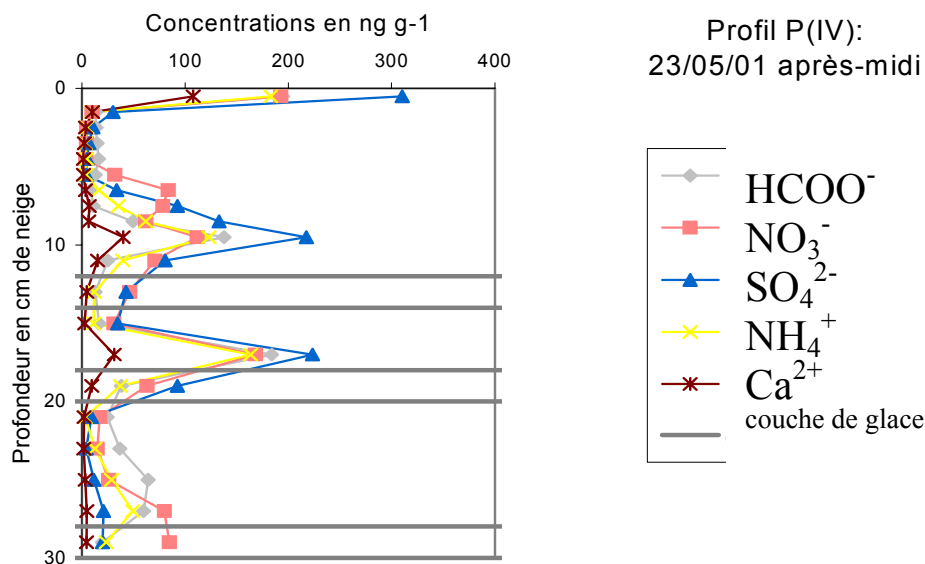
les jours suivants, le scénario météorologique a été le même: beau temps d'altitude avec voile de cirrus à haute altitude, développement de cumulus coté Est qui envahissaient le sommet dans l'après-midi, nébulosité maximum et visibilité réduite en soirée, nuit dégagée. Au cours de la mission, le vent était toujours d'Ouest mais sa vitesse s'est renforcé: faible le 22 et 23 mai, modérée le 24 mai, très forte le 25 (tente détruite) et le 26 mai. Le suivi des lysimètres montre une décroissance régulière des pesées, signifiant une perte par sublimation puis soudain un changement brutal les 25 et 26 mai dû à une érosion éolienne de 12 cm (mesuré par les balises) qui a entraîné alors un changement de la morphologie de la surface.

- Présentation des profils des puits peu profonds

Au cours de cette mission de mai 2001, nous avons échantillonné 11 puits peu profonds (30-50 cm) échelonnés dans le temps (2 fois par jour) et dans l'espace (site principal, site proche et site lointain) (cf tab. II.5). Ces prélèvements se situent à la transition SH- SS. Nous avons vu sur les puits profonds que cette transition est plutôt rapide. Il est très intéressant d'étudier dans le détail ce saut brutal des concentrations. Nous présentons d'abord quelques caractéristiques de la neige prélevée (tab. III.3.2). Un exemple de profil chimique est présenté à la suite. Nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe D pour observer la totalité des résultats : puits P(I) à P(VIII) du 22 au 26 mai sur le site principal (fig. D.1) et puits P(B) et P(X) de variabilité spatiale à la fin du séjour (fig. D.2).

Tableau III.3.2 : Caractéristiques de la neige des puits peu profonds prélevée en mai 2001

Profondeur	Densité	Stratigraphie
0-16 cm	0,26	Alternance grains fins et gros grains, présence d'une pellicule de glace entre 12-14 cm
16-32 cm	0,33	Présence d'une pellicule de glace entre 18-20 cm et 28-30 cm
32-48 cm	0,36	Strates de gros grains



Extrait de l'annexe D (fig. D.1 : Profils chimiques sur 30 cm des ions majoritaires sur le site principal en mai 2001, ici présenté pour le puits P (IV))

Pour tous les profils (fig. D.1 et D.2), les différentes espèces chimiques montrent un bruit de fond faible avec des concentrations typiquement de saison humide (tab. III3.3) duquel se détachent simultanément des pics avec des concentrations 5 à 10 fois plus fortes, proches des valeurs de saison sèche. Les pics se situent entre 0-1 cm, 8-10 cm et 16-20 cm, sans correspondance avec les niveaux de glace révélés par la stratigraphie (fig. D.1). Les puits P(VII) et P(VIII) ont subi une érosion éolienne (fig. III3.1). Seule la série des P(I) à P(VI) est une série continue. Pour les puits de variabilité spatiale, l'allure générale des profils est bien reproduite avec coïncidence des pics aux mêmes profondeurs (fig. D.2). Si le site proche n'est qu'à une quinzaine de mètres du site principal, le site lointain se trouve à plus de 100 mètres et de l'autre côté de la ligne de crête. Les amplitudes des pics maxima présentent quelques écarts significatifs selon le site, notamment pour HCOO^- , CH_3SO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ et NH_4^+ (tab. III3.3).

Tableau III3.3 : Ordre de grandeur des concentrations de surface en mai 2001 en ng g^{-1}

Ions	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Bruit de fond	0,2	12	27	0,6	6,5	47	35	1,2	3,5	20	1,5	0,8	6,8
Max P(VII)	1,5	18	170	4,1	35	167	310	6,8	15	166	13	8,2	94
Max P(B)	1,4	17	167	2,9	34	190	226	5,7	42	155	14	7,3	82
Max P(X)	1,8	14	217	3,9	34	227	353	6,1	21	221	17	8,7	93

Bruit de fond= moyenne des concentrations en dehors des pics de tous les puits ; Max P(VII)= max du puits P(VII) : 25/05/01 midi, site principal ; Max P(B)= max du puits P(B) : 24/05/01 midi, site proche ; Max P(X)= max du puits P(X) : 25/05/01 ap-midi, site lointain.

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

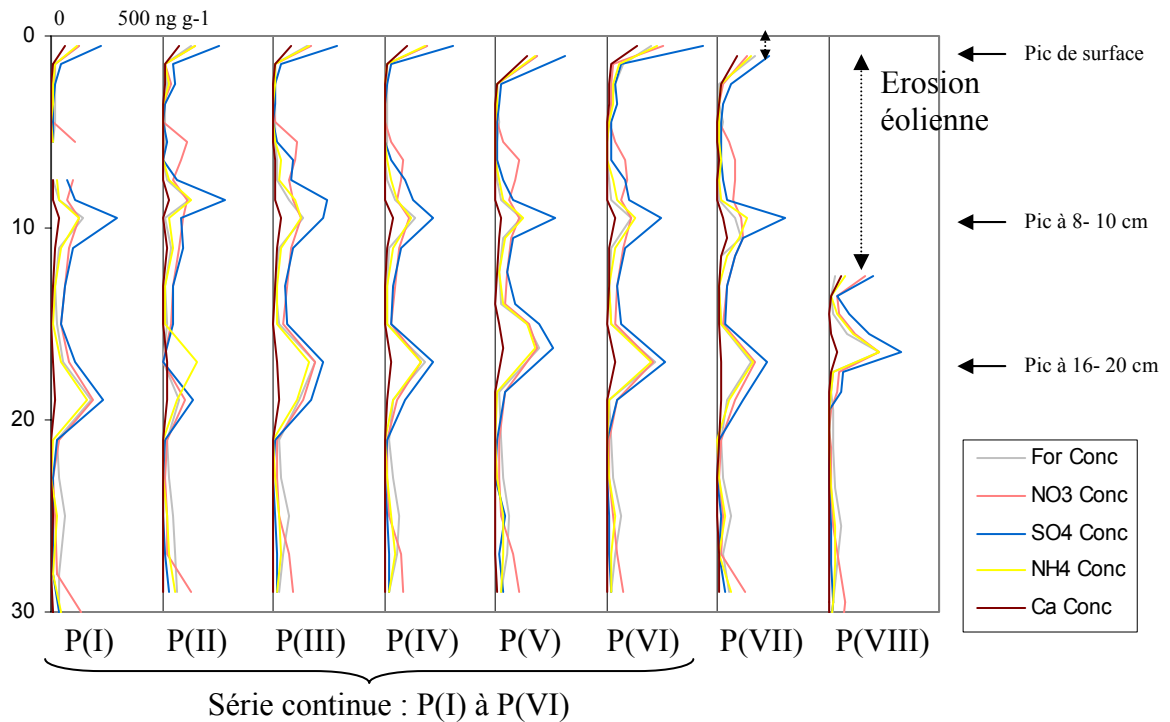


Figure III3.1 : Résumé des profils chimiques des espèces majoritaires (HCOO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+}) sur le site principal en mai 2001

- Evolution temporelle des concentrations de P(I) à P(VI) sur le site principal

Dans le but de mettre en évidence une évolution temporelle de la chimie de la neige, nous superposons cette fois-ci espèce par espèce, les profils des différents puits (fig. III3.2).

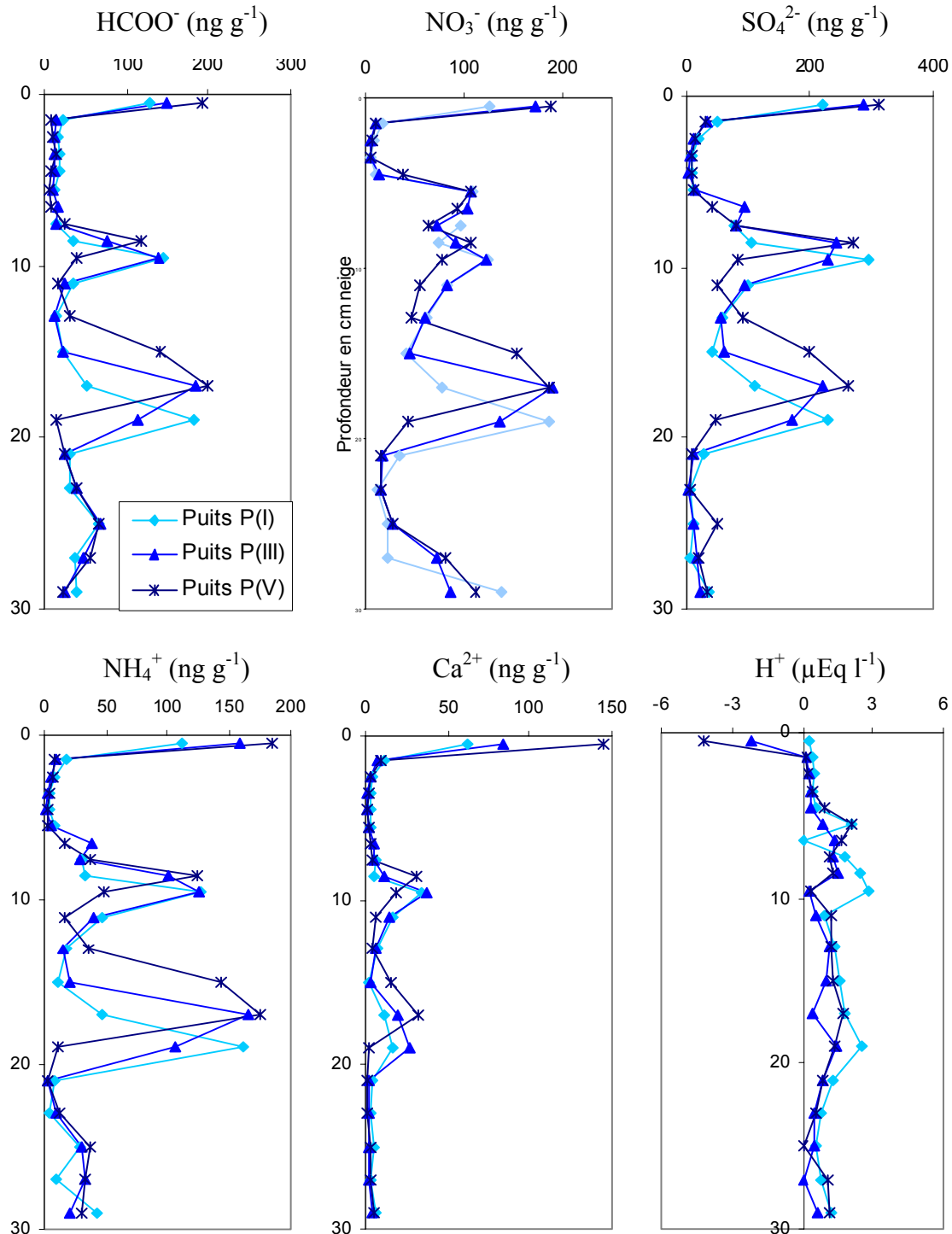


Figure III3.2 : Evolution temporelle des espèces majoritaires sur le site principal en mai 2001
P(I)= 22 mai matin, P(III)= 23 mai matin, P(V)= 24 mai matin

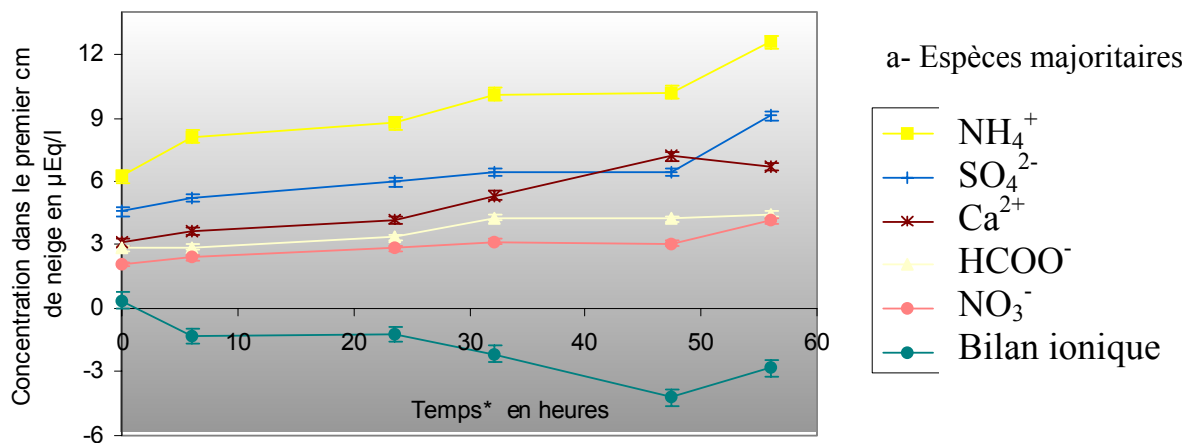
Les pics les plus profonds des espèces majoritaires (à 8-10 cm et 16-20 cm), sont assez bien reproduits dans les différents puits du site principal. Ceci montre que la variabilité spatiale joue peu à cette échelle de distance. Si leur amplitude ne change pas, la profondeur de ces pics diminue de 1 à 2 cm avec le temps, aux incertitudes d'échantillonnage près. Cette migration des pics n'est qu'apparente. Elle est relative à la position absolue de la surface. Compte tenu du taux de sublimation de 1,2 mm w.e./jour calculée sur le site pour mai 2001 (*Wagnon et al., 2003*), 3 jours de saison sèche conduisent effectivement à la sublimation d'environ 1 cm de neige et donc à un tel décalage des profils vers le haut. Pour le pic de surface, c'est le contraire. Sa position ne bouge pas mais ce sont ses concentrations qui augmentent avec le temps. Etant donnée la faible variabilité de l'amplitude des pics profonds, cette augmentation, même si elle n'est observée que sur 3 jours, est significative. Pour tenir compte de l'incertitude de mesure due à la variabilité spatiale, nous avons moyenné les concentrations des échantillons de 2 à 30 cm pour chacune des puits P(I) à P(7), P(A) et P(B) puis calculé l'écart-type de ces moyennes. La barre d'erreur totale est obtenue en ajoutant l'incertitude analytique (tab. III.3.4). Il en ressort que les barres d'erreur pour les espèces majoritaires sont faibles par rapport à l'augmentation des concentrations observée. Cette augmentation est en particulier nette pour Ca^{2+} , SO_4^{2-} et NH_4^+ , moins prononcée pour HCOO^- et NO_3^- . Le bilan ionique décroît et devient largement déficitaire (fig. III.3.a).

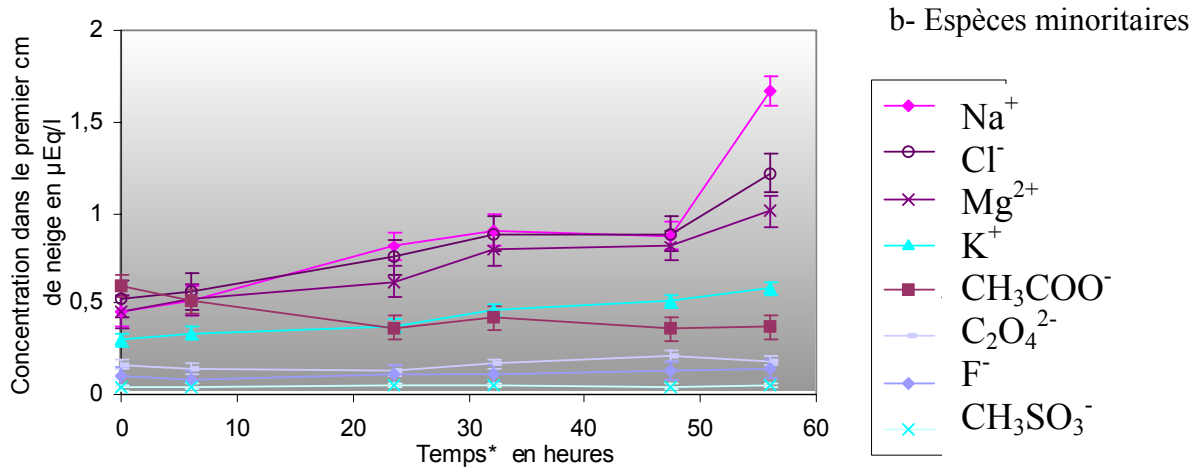
Tableau III.3.4 : Calcul des barres d'erreur des concentrations (ng g^{-1}) en mai 2001

Ions	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
Incertitude de variabilité spatiale	0,1	3,3	5,1	0,3	3,2	5,0	8,9	0,3	3,0	2,6	1,2	0,3	3,7	
Incertitude analytique	0,9	1,1	1,1	0,8	1,7	1,4	1,7	1,0	0,7	2,4	0,5	1,0	2,8	
Barre d'erreur totale	1,0	4,4	6,2	1,1	4,9	6,4	10,6	1,3	3,7	5,0	1,7	1,3	6,5	

Incertitude de variabilité spatiale calculée comme l'écart-type des moyennes des puits P(I) à P(VII), P(A) et P(B) de 2 à 30 cm ; Incertitude analytique issue du tab. II.13

Pour généraliser aux espèces minoritaires, nous avons aussi tracé l'évolution de leurs concentrations dans le 1^{er} centimètre de neige de surface au cours du temps (fig. III.3.b). Les barres d'erreur sont celles calculées au tableau III.3.4. Le temps initial est celui où le puits P(I) a été échantillonné : 22/05/01 8h30, les autres points représentent les 5 puits suivants.




 Figure III.3.3 : Evolution temporelle des concentrations dans le 1^{er} centimètre de surface

La tendance générale des espèces chimiques en surface est une augmentation de leur concentration, sauf CH_3COO^- dont la concentration diminue au cours du temps. Le bilan ionique décroît fortement, on a une neige de surface qui devient de plus en plus alcaline. Il est intéressant de noter que certaines espèces comme NH_4^+ ou HCOO^- sont très sensibles à l'alternance jour/nuit. Les augmentations de concentrations ont surtout lieu entre le prélèvement du matin et celui du soir. Il peut y avoir stagnation voire diminution de la concentration pendant la nuit. D'autres espèces comme Ca^{2+} ou Cl^- sont moins sensibles, elles peuvent présenter des augmentations aussi pendant la nuit. Nous avons calculé les vitesses moyennes de ces évolutions (tab. III.3.5) d'après les pentes des droites ajustées. Les facteurs responsables, et en particulier le rôle de la sublimation seront discutés au chapitre IV.

 Tableau III.3.5 : Vitesses de l'évolution chimique de la neige du 1^{er} centimètre en mai 2001

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Vitesse nEq/cm ² /jour	6E-3	<0	0,21	1E-3	0,07	0,19	0,40	5E-3	0,11	0,57	0,03	0,06	0,46
R ²	0,88	0,70	0,89	0,46	0,90	0,84	0,81	0,46	0,77	0,89	0,97	0,95	0,93

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

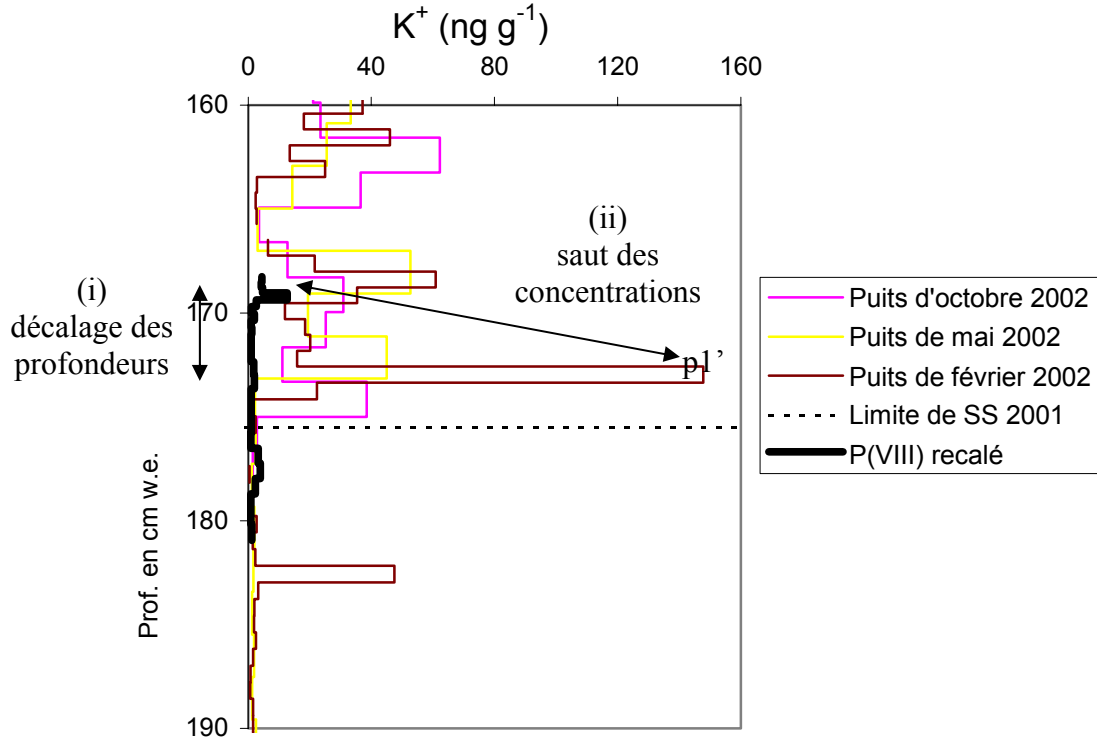
Vitesse= pente moyenne sur fig. III.3.3 ; R²= coefficient de corrélation des droites ajustées sur les 6 points de mesure.

- Devenir de cette neige dans les prélèvements suivants

Les puits profonds de février 2002, mai 2002 et octobre 2002 ont permis de ré-échantillonner cette neige « vieillie » après enfouissement et compaction. Nous avons représenté sur le même graphique, la composition chimique de la neige prélevée en mai 2001 et son devenir dans les puits profonds. Compte tenu de l'érosion éolienne survenue entre le 25 et 26 mai, nous avons travaillé avec le puits P(VIII) recalé aux profondeurs équivalentes (calage effectué d'après la mesure de la balise entre mai 2001 et février 2002 : 134 cm de neige équivalents à 47,5 cm w.e.). Les concentrations de P(VIII) recalé sont complétées par celles de P(I) en profondeur qui sont en continuité :

P(VIII) recalé = P(VIII) de 0 à 30 cm + P(I) de 42 à 50 cm.

Nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe D, figure D.3, dont seul un extrait figure à la suite. Nous observons qu'à la position supposée de la neige de mai 2001, on trouve déjà les grands pics de la SS 2001 dans les puits profonds. Il y a donc visiblement (i) un décalage d'environ 6 à 7 cm w.e. dans les profondeurs par rapport au premier pic p1' de saison sèche et (ii) un saut de concentration.



Extrait de l'annexe D (fig. D.3 : Devenir de la neige de surface de mai 2001 dans les puits profonds, ici présenté pour K^+)

P(VIII) recalé= profil équivalent de mai 2001, p1'= premier pic de SS 2001

Nous discutons ici de la validité de ces observations :

(i) Le décalage des profondeurs est-il réel ?

- Un mauvais calage est à exclure. Une erreur de lecture de l'émergence de la balise aurait été possible si la surface avait été sculptée par des sastrugis. Or, en février 2002, en pleine saison humide, la surface était lisse et homogène. L'erreur peut porter sur le calcul des profondeurs équivalentes. Celui-ci nécessite une connaissance précise des profils de densité. Ici la résolution des mesures de densité était de 50 cm pour le puits de février 2002 et de 16 cm pour la neige de mai 2001. Si l'on fait coïncider exactement le motif terminal de NO_3^- bien reconnaissable dans le puits de février 2002 (cf fig. D.3 : profil de NO_3^-), on ramène au minimum ce décalage à 5 cm.

- La variabilité spatiale dans l'accumulation est limitée par la proximité des prélèvements.

- Une érosion par le vent est peu probable. Le vent a bien enlevé 12 cm de neige entre le profil P(VI) et P(VIII) en mai 2001, pourquoi n'aurait-il pas continué son action après notre départ du site? L'hypothèse se heurte au fait que l'érosion éolienne du 25 et 26 mai s'est justement arrêtée sur une couche de glace (cf fig. D.1 : puits P(VIII)) et donc on peut penser que cette couche de glace et les suivantes ont pu protéger la neige sous-jacente.

- Seule une disparition de la neige par sublimation reste possible. Avec le taux de sublimation de 1,2 mm w.e./jour obtenus sur en mai 2001 (*Wagnon et al., 2003*), on peut faire disparaître pendant les 50 à 75 jours secs consécutifs à cette mission de mai 2001 (cf fig. III1.2), entre 6 à 9 cm w.e. de neige par sublimation, ce qui est compatible avec notre décalage des profils.

(ii) Le saut des concentrations est-il cohérent ?

- Les concentrations typiques de la neige de mai 2001 sont comparées à celles du premier pic p1' de SS 2001 mesurées dans le puits de février 2002. Le facteur multiplicatif des concentrations est de l'ordre de 5 à 20 sauf pour l'acétate (tab. III3.6a).

- L'évolution chimique observée en surface du 22 au 24 mai 2001 (cf fig. III3.3 et tab. III3.5) a été prolongée sur des durées de 50 à 75 jours (durée de la période sèche ayant suivi la mission de mai 2001). Les concentrations simulées sont de l'ordre de grandeur celles mesurées en février 2002 pour le premier pic p1' de SS 2001 (tab. III3.6b) (vu la simplicité de la simulation, même un facteur 2 est acceptable).

- Nous concluons que le saut des concentrations est bien réel et que l'évolution chimique constatée sur 3 jours semble s'être poursuivie dans la période suivante.

Tableau III3.6 : Concentrations (ng g⁻¹) de la neige typique de mai 2001 et de son devenir dans le puits de février 2002 (concentrations équivalentes ramenées à des échantillons de 0,8 cm w.e)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
a- Résultats des mesures													
C _{bdf} (mai01)	0,2	12	27	0,6	6,5	47	35	1,2	3,5	20	1,5	0,8	6,8
p1' (fév02)	9,2	44	685	13,8	232	696	1711	35	110	455	148	49,6	606
b- Résultats des simulations d'évolution													
Après 50 j	7,5	-	678	8,4	175	924	1308	19,5	167	722	80	47	600
Après 75 j	11	-	970	11,5	250	1298	1895	27	196	1045	117	69	887

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

C_{bdf} (mai01)= Concentrations de bruit de fond de la neige de mai 2001 (cf tab. III3.2),

p1' (fév02)= Concentrations du pic p1' mesurées dans le puits de février 2002 (échantillon F.148, résolution 0,8 cm w.e.),

Simul. 50 et 75 jours= Concentrations théoriques équivalentes des pics de surface après 50 et 75 jours d'évolution.

Bilan du suivi régulier de mai 2001 :

Au cours de cette mission, la sublimation a été mesurée à 1,2 mm w.e./jour (*Wagnon et al., 2003*). La stabilité des conditions météorologiques et la faible variabilité spatiale autorisent à interpréter les variations de composition chimique de la neige des puits de surface entre le 22 et le 24 mai en termes d'évolution temporelle. Trois pics de concentrations, simultanés pour toutes les espèces, ont été observés sur 30 cm de profondeur, dont un en surface. Les concentrations de ce pic de surface ont augmenté au cours du temps (sauf pour l'acétate) et nous avons calculé les vitesses de ce phénomène. A la fin de la mission, le vent a provoqué une érosion sur 12 cm de neige. D'après la comparaison de cette neige de mai 2001 avec celle des puits profonds (en particulier de février 2002), il semble que l'évolution

observée sur ces 3 jours de saison sèche se soit poursuivie sur la période des 50 à 75 jours secs consécutifs qui se sont déroulés après la mission et ont donné naissance au premier pic p1' de SS 2001. Il nous reste à comprendre les mécanismes de cette évolution.

III.3.3- Résultats des précipitations de février 2002

- Conditions météorologiques pendant la mission de février 2002

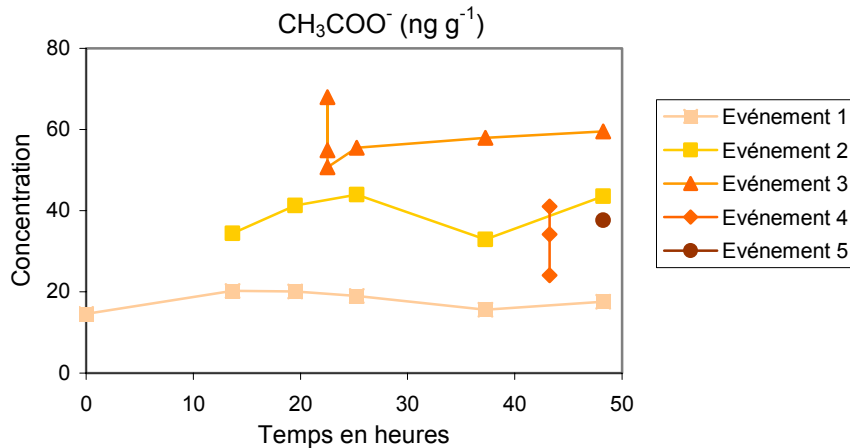
La mission Illimani de février 2002 a eu lieu à un moment où les précipitations de la SH 2001-2002 étaient quasi-continues à Plataforma Zongo (cf fig. III1.3). Sur le site, la nébulosité a très souvent été de 10/10, la visibilité inférieure à 500 mètres. Les séjours sur le glacier à cette époque présentent de nombreux risques : orages et éclairs fréquents, brouillard et danger de se perdre, excès de neige poudreuse et avalanches, prévisions météo aléatoires... La température n'a jamais excédé -3°C , il n'y a pas eu de fusion de la neige (sauf légère fusion sur la plaque de prélèvement). Cinq événements de précipitations neigeuses ont été numérotés. Etant donnée la faible épaisseur des couches, il est difficile de distinguer exactement les événements de précipitation entre eux, si ce n'est par la nature des cristaux (tab. III3.7). En saison humide, les vents régionaux sont normalement d'Est (*Vuille, 1999 ; Garreaud et al., 2003*). Ici sur le site nous avons enregistré des vents très faibles mais plutôt d'Ouest (sauf pour l'évènement 4), il s'agissait probablement de vents orographiques locaux. A noter que la précipitation N°3 a fait 26 morts par grêle à La Paz.

Tableau III3.7 : Caractéristiques des précipitations prélevées en février 2002

Événement	Date, heure	Vent	Epaisseur	Stratigraphie	Commentaires
N°1	18/2, 11h à 17h15	W Faible	1,7 cm	Grains dendritiques et ronds, 0.3mm de diam.	Couche posée sur une surface dure, regelée.
N°2	18/2, 21h15 au 19/2, 5h	W Modéré	3-4 cm	Idem + Givre en surf.	Les couches 1 et 2 ne sont pas différenciables à l'œil.
N°3	19/2, 15h10 à 16h	W Modéré	3 cm	Gros grains de neige roulée, 2,5mm de diam	Neige froide ($T=-5.5$), polystyrène.
N°4	20/2, 8h10 à 13h15	E Faible	0,1-0,3 cm	Grains ronds très fins, <0.3 mm de diam.	Bruine humidifiante
N°5	20/2, 14h45 à 18h	W Faible	2 cm	Beaux cristaux dendritiques froids	

- Composition chimique et évolution de ces précipitations

L'analyse chimique de la composition de ces précipitations fraîches était l'un des objectifs principaux de la mission de février 2002 car il s'agit de l'état initial d'une neige de saison humide. Nous invitons le lecteur à se reporter à l'annexe D, figure D.4, dont voici un extrait, pour voir la composition chimique de ces précipitations et son évolution sur les 50 heures de la durée de la mission. Le temps initial est celui auquel on a effectué le 1^{er} prélèvement de neige.



Extrait de l'annexe D (fig. D.4 : Evolution temporelle de la chimie des précipitations fraîches de février 2002, ici présenté pour CH₃COO⁻)

A chaque événement, la nouvelle couche est prélevée ainsi que les anciennes. La couche de précipitation N°1 a été prélevée à 6 reprises, la N°2 à 5 reprises, la N°3 à 4 reprises, mais les couches N°4 et N°5 n'ont été prélevées qu'une seule fois. Les 5 précipitations prélevées (au total 21 échantillons) présentent des concentrations assez contrastées même en quelques heures d'intervalle. Nous avons noté dans les puits profonds que les profils de HCOO⁻, NO₃⁻ et NH₄⁺ présentaient des variations importantes dans le dépôt de saison humide (cf fig. C.3, C.6 et C.10), le même caractère est présent dans la précipitation. Pour la plupart des espèces chimiques, on observe des écarts importants entre les minima et les maxima de concentration (tab. III.3.8). Des réplicats ont été faits sur les couches N°3 et N°4 afin de juger de la fiabilité du prélèvement. Les concentrations des réplicats sont aussi assez dispersées, en particulier pour CH₃COO⁻, Cl⁻ et tous les cations. Ceci est probablement dû à la difficulté de prélever un événement de précipitation sans le mélanger aux précédents. Pour les 3 événements que nous avons suivis, les concentrations restent stables sur la période étudiée. Les seules variations significatives concernent l'événement N°2 entre le 1^{er} et le 2^{ème} prélèvement pour lequel on observe une augmentation de F⁻, HCOO⁻, NO₃⁻ et une chute modérée de certains cations. Mais aucun réplicat n'a été fait sur ces prélèvements, on peut donc douter de leur fiabilité. Compte tenu des incertitudes de prélèvement, il est impossible de dégager une quelconque tendance sur l'évolution de la composition chimique de la neige juste après son dépôt.

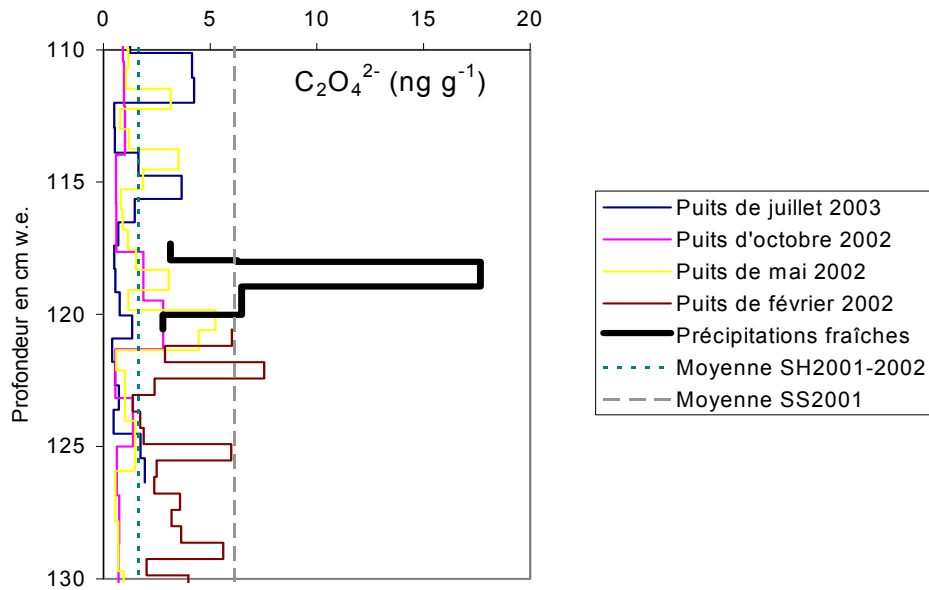
Tableau III.3.8 : Concentrations moyennes en ng g⁻¹, écart-types, minima, médianes et maxima des précipitations fraîches de février 2002.

N=21	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
C _{moy}	1,0	37	82	0,3	7,0	92	67	8,7	2,0	72	3,6	2,0	19
+/- σ	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	0,9	16	50	0,4	4,1	63	70	6,4	1,4	56	2,3	1,0	16
Min	0	14	24	0	1,3	14	3	1,4	0,4	4	0,7	1,0	3,5
Méd	0,9	37	75	0	6,6	90	39	6,2	1,7	77	3,8	1,6	16
Max	2,5	68	180	1,4	17	178	199	21	4,9	157	8,4	4,4	63

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻.

- Devenir de la neige de ces 5 événements dans les prélèvements suivants

Les puits profonds de mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003, ont permis de ré-échantillonner cette neige « vieillie » après enfouissement et compaction. Sur la figure D.5 de l'annexe D (dont nous présentons un extrait à la suite), nous avons reporté la composition chimique des 5 événements de précipitations placée par rapport aux profils des puits profonds grâce aux mesures des balises. En saison humide, l'accumulation de neige est permanente, sans vent et sans sublimation, ce qui fait que les couches se retrouvent à la profondeur attendue. Les moyennes des concentrations de SH 2001-2002 et de SS 2001 sont indiquées sur les profils pour donner les ordres de grandeur.



Extrait de l'annexe D (fig. D.5 : Position des profils des précipitations fraîches de février 2002 par rapport aux puits profonds, ici représenté pour $C_2O_4^{2-}$)

La plupart des espèces chimiques montrent des concentrations dans les précipitations qui sont au niveau de la moyenne de la SH 2001-2002. Ca^{2+} et le bilan ionique sortent largement de leur moyenne pour les précipitations N°2 et N°3 mais ce signal est conservé dans les puits suivants, en particulier celui de mai 2002 qui est le mieux calé. Plus problématique sont les cas de $C_2O_4^{2-}$ et de CH_3COO^- . Non seulement, ils dépassent leur valeur moyenne de SH 2001-2002 mais surtout cette anomalie ne persiste pas dans les puits suivants. Ces deux espèces chimiques semblent avoir disparu entre les deux prélèvements.

Bilan sur les précipitations de février 2002 :

La chimie de la neige fraîche de février 2002 a montré une variabilité naturelle, surtout marquée pour $HCOO^-$, NO_3^- et NH_4^+ où les valeurs maximales sont de l'ordre de grandeur des moyennes de saison sèche, ainsi que F^- , $C_2O_4^{2-}$ et CH_3COO^- . La faible durée du suivi et les difficultés de prélever exactement la même couche n'ont pas permis de détecter une évolution de la neige fraîchement précipitée à court terme. Cependant des modifications à long terme sont visibles pour $C_2O_4^{2-}$ et CH_3COO^- , qui semblent ne pas s'être conservés entre février et mai 2002.

III.3.4- Résultats du séjour long de mai 2002

- Conditions météorologiques pendant la mission de mai 2002

Pendant le séjour long sur l'Illimani (3-17 mai 2002), des précipitations inhabituelles sont survenues après 5 à 6 jours secs (cf fig. III.1.3). Les épisodes de brouillard givrant (fig. III.3.5 à gauche) ont été très fréquents sur le site (6-7, 13-16 mai) (fig. III.3.4). Il est à noter que le givre n'avait jusque là que rarement été observé sur l'Illimani (*P. Wagnon, communication personnelle*). Pendant ce temps, à La Paz, il faisait beau, seul l'Illimani était pris dans un nuage sommital. Des épisodes de vent violent ($u > 10 \text{ m s}^{-1}$) surtout en fin de séjour (13-14 mai) (fig. III.3.4) ont modifié l'état de la surface, en faisant apparaître des reliefs d'érosion appelés sastrugis (fig. III.3.5 à droite). Les mesures de la SAMA (cf paragraphe III.1.2) ont de même montré ces conditions atypiques.

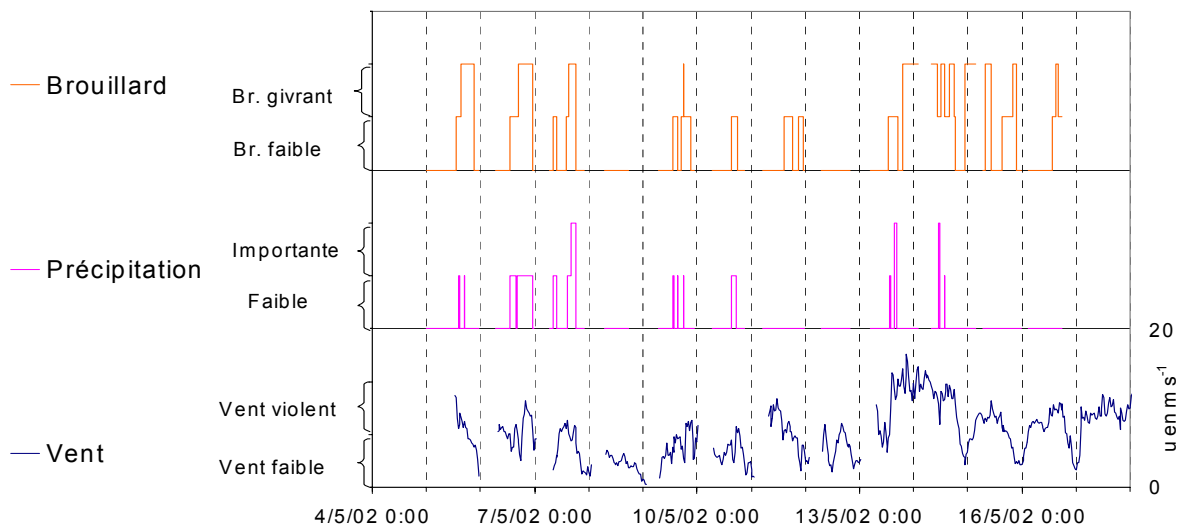


Figure III.3.4 : Relevés de terrain de brouillard et de précipitations (échelle arbitraire) et vent mesuré par la SAMA sur l'Illimani en mai 2002

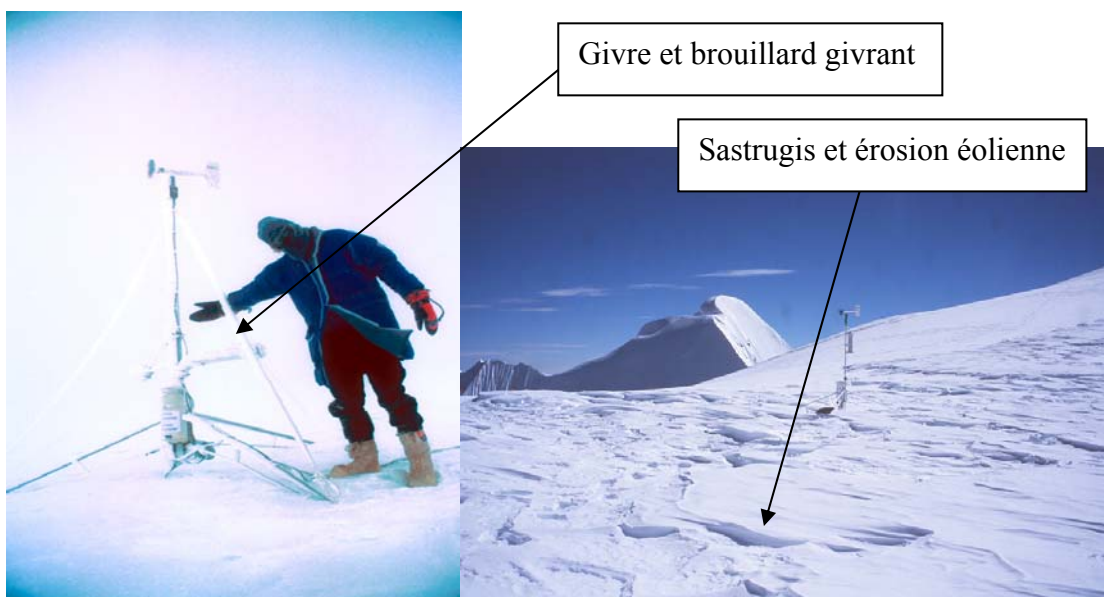


Figure III.3.5: Conditions météorologiques en mai 2002 (photos de P. Wagnon).

- Présentation des profils des puits peu profonds

Dans le but de retrouver l'évolution observée en mai 2001, nous avons répété les prélèvements de puits peu profonds en mai 2002 sur une période plus longue (12 jours au total). Nous avons ainsi pu échantillonner 9 puits peu profonds (30-50 cm) échelonnés dans le temps (1 fois tous les 2 jours) (cf tab. II.5). Les 7 puits réalisés sur le site principal, P(1) à P(7) (revoir leur disposition sur fig II.7), sont représentés avec leur stratigraphie respective (fig. III3.6). Pour caler les profondeurs des puits, un réseau de 4 balises a été installé. Cependant, les mesures des émergences montrent une grande dispersion des valeurs, en particulier entre les puits P(2) et P(3) où l'apport de neige par les précipitations du 6-7 mai a varié de 1 à 10 cm et entre les puits P(5) et P(6) où l'épisode d'érosion éolienne du 13-14 mai a concerné de 0,5 à 5 cm de neige. Pour le puits P(7) du 16 mai, environ 1 cm de givre s'est déposé et s'est mélangé à la croûte de surface. Etant données cette modification perpétuelle de la surface, les puits ont été calés plutôt grâce à leur stratigraphie, en faisant correspondre les couches de glace plus profondes (fig. III3.6).

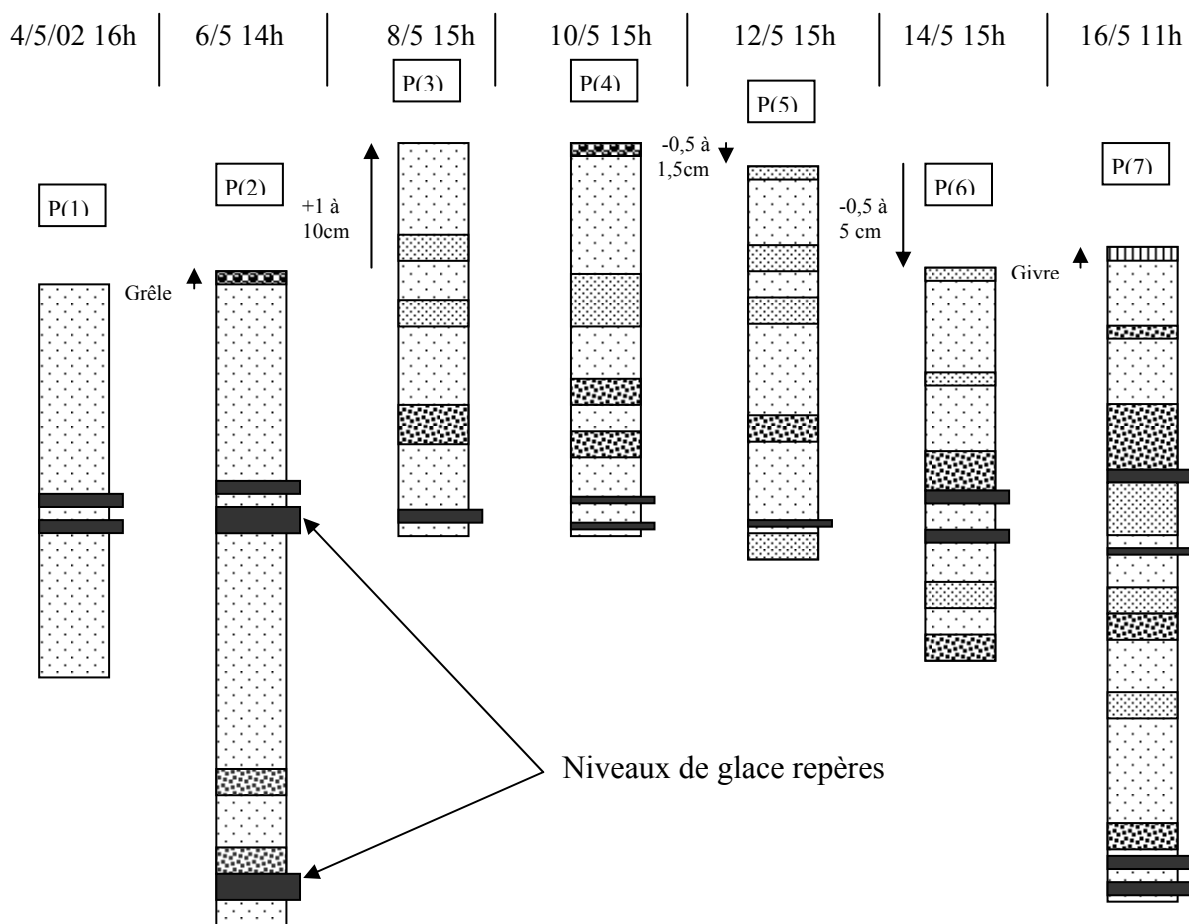
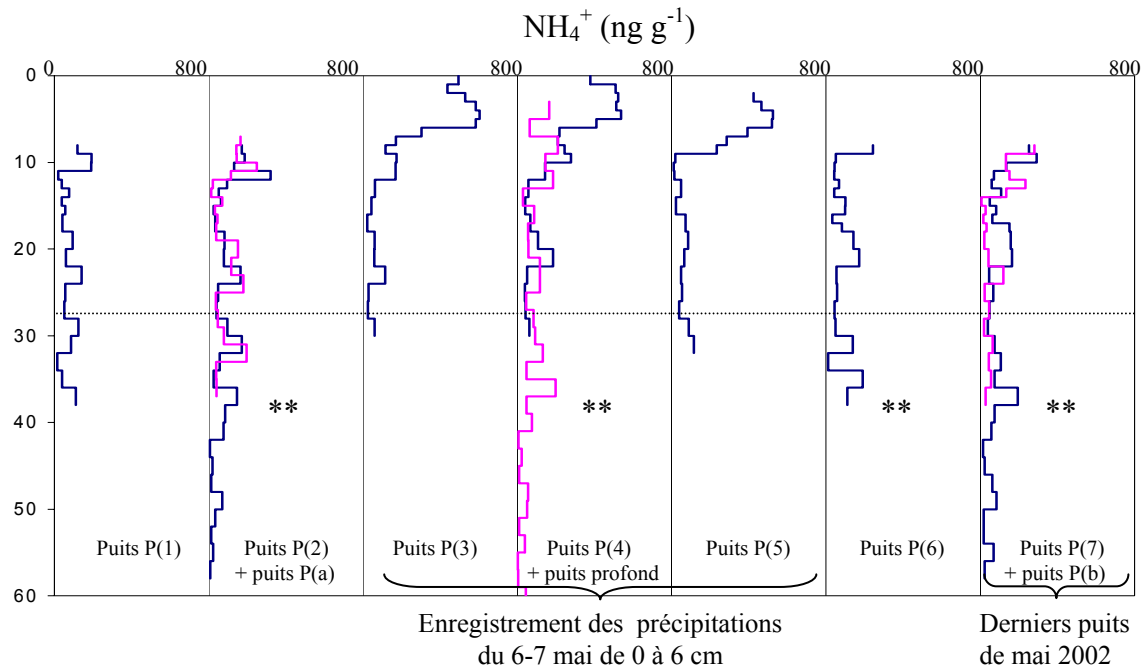


Figure III3.6 : Stratigraphie et recalage des puits de prélèvement de mai 2002 entre eux
Echelle verticale : puits 1= 30 cm ; Légende identique à fig. III3.1 : grains fins plus ou moins croûtés, gros grains, grêlons, couche de glace

Les profils chimiques de ces mêmes puits pour les espèces majoritaires, sont représentés dans l'annexe D, figure D.6, dont nous donnons un extrait dans la suite.



Extrait de l'annexe D (fig. D.6 : Profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal et le site secondaire en mai 2002, ici représenté pour NH_4^+).

Rose foncé= site principal (Puits P(1) à P(7)), bleu clair= site secondaire (Puits P(a), P(b) et puits profond), pointillés= limite à 28 cm ; **= motif caractéristique à 38 cm utile au calage

La surface n'ayant jamais été la même au cours du temps, toute interprétation en terme d'évolution chimique de la neige exposée à la surface est impossible. La variabilité spatiale est une caractéristique importante de ces prélèvements de mai 2002. Elle est visible entre le site principal et le site secondaire, à la fois à la surface et en profondeur, dans l'intervalle 5-25 cm et notamment lors des 2 derniers puits P(7) et P(b) (fig. D.6). On note même des écarts importants au sein du site principal, dans l'amplitude et la position des pics de NO_3^- et SO_4^{2-} . En dessous de 28 cm de profondeur (ligne matérialisée par un pointillé sur les profils), les concentrations semblent plus homogènes. Certains motifs caractéristiques de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ et H^+ , présents à 30 cm (notés * sur fig. D.6), 38 cm (**) et 50 cm (***) se retrouvent dans tous les puits et sur les deux sites. Ils pourront servir de niveaux repères pour caler les profils ultérieurs (notamment celui de juin 2002). De même qu'en mai 2001, nous pouvons calculer une barre d'erreur de mesure en tenant compte de la variabilité spatiale des concentrations dans les profils entre 10 et 28 cm (tab. III.3.9).

Tableau III.3.9 : Calcul des barres d'erreur des concentrations (ng g^{-1}) en mai 2002

Ions	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Incertitude de variabilité spatiale	0,2	5,0	18,5	1,6	3,3	35,7	48,9	0,6	0,6	15,1	0,7	0,7	3,8
Incertitude analytique	0,9	1,1	1,1	0,8	1,7	1,4	1,7	1,0	0,7	2,4	0,5	1,0	2,8
Barre d'erreur	1,1	6,1	19,6	2,4	5,0	37,1	50,6	1,6	1,3	17,5	1,2	1,7	4,6

Incertitude de variabilité spatiale calculée comme l'écart-type des moyennes des puits P(1) à P(7), P(a) et P(b) de 10 à 28 cm ; Incertitude analytique issue du tab. II.13.

Nous observons à la surface des puits P(3) à P(5) des concentrations significativement plus élevées que la moyenne. Ces 3 puits ont enregistré dans leurs 6 premiers cm les précipitations du 6-7 mai qui se sont produites pendant l'épisode de brouillard givrant du début de mission (cf fig. III3.4). Elles sont marquées par des concentrations très supérieures à celles sous-jacentes pour HCOO^- , NH_4^+ et Ca^{2+} (tab. III3.10). Ces concentrations sont de l'ordre de grandeur ou même supérieures aux moyennes saisonnières de SS 2002 obtenues d'après les puits profonds (fig. III3.7). Cependant, cet événement ne représente que 5 cm de neige soit moins de 2 cm w.e. et n'a pas été conservé (érosion éolienne).

Tableau III3.10 : Concentrations (ng g^{-1}) caractéristiques de la neige de surface en mai 2002

	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Neige du 6-7 mai 2002 (N=18)													
C_{moy}	5,9	84	544	5,8	43	365	225	24	12,5	484	25,7	7,3	99
$\pm \sigma$	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	1,5	28	84	1,4	9	40	105	7	4,9	83	4,4	1,4	19
Neige sous-jacente des puits de mai 2002 (N=188)													
C_{moy}	0,5	22	78	2,3	18	193	138	3,0	3,7	83	4,2	2,8	15
$\pm \sigma$	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	0,8	8	87	2,3	15	114	159	2,3	3,6	63	3,2	2,2	12
Min	0	7,2	4,1	0	1,0	18	6,2	0,4	0,3	4,4	0,5	0	0
Méd	0	21	48	1,7	12	175	65	2,7	2,5	61	3,1	2,1	12
Max	6,0	55	562	17	77	765	800	11,9	22	320	19	12	78

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Neige du 6-7 mai= précipitations fraîches enregistrées dans les 6 premiers cm des puits P(3) à P(5) sur le site principal ; Neige sous-jacente= tout le reste

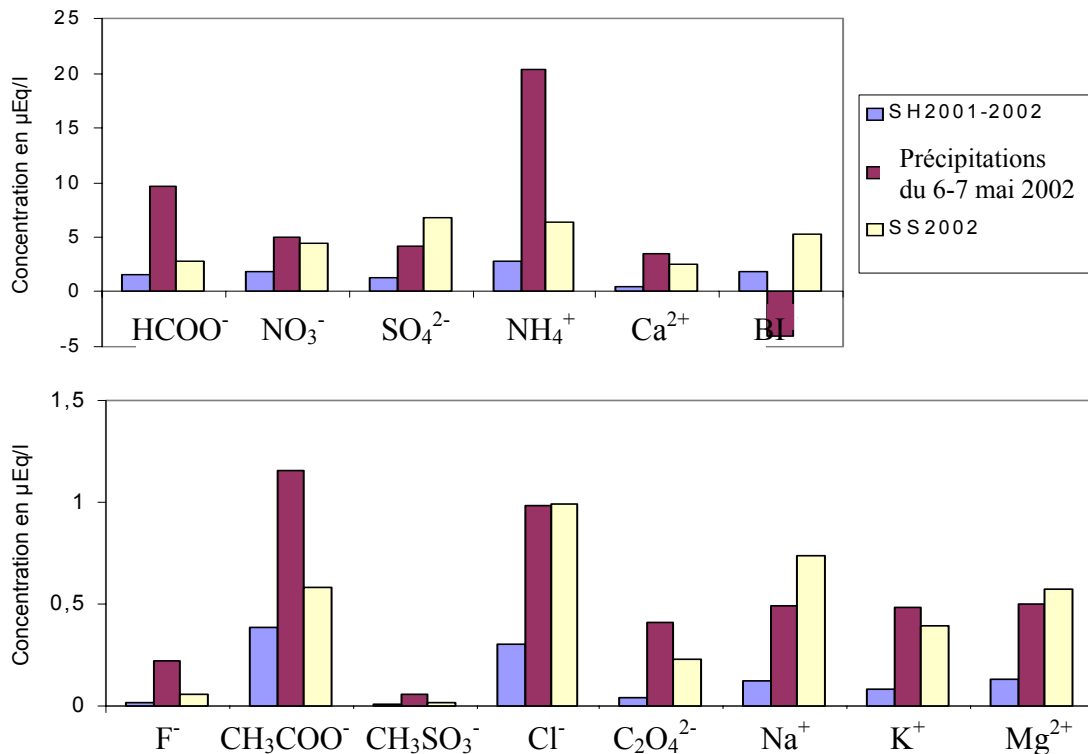
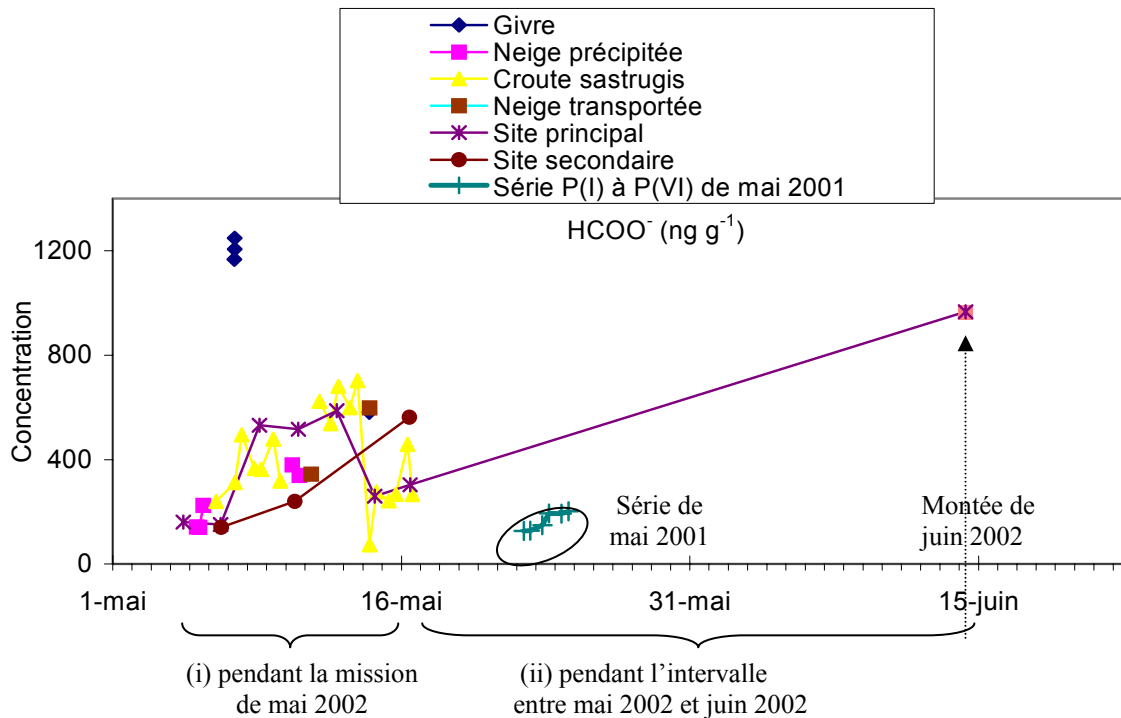


Figure III3.7 : Ordre de grandeur des concentrations dans les précipitations du 6-7 mai 2002

- Suivi du premier centimètre

Les prélèvements du 1^{er} centimètre étaient tantôt :

- des échantillons de précipitations fraîches (N= 4), des échantillons de croûte de sastrugis (N= 18), des échantillons de neige transportée (N= 2) et des « échantillons » de « givre » (prélevés à titre exploratoire sur les haubans en nylon de la SAMA ou sur les balises) (N= 4). Leur composition chimique est présentée, pour toutes les espèces, dans l'annexe D, figure D.7, dont nous présentons un extrait à la suite. Nous y avons rajouté :
- les 7 échantillons de surface des puits peu profonds de mai 2002 sur le site principal,
- les 3 échantillons de surface des puits peu profonds de mai 2002 du site secondaire,
- l'échantillon de surface du puits de juin 2002 sur le site principal (symbolisé par un carré rose), ce point donnant la tendance à venir sur les suivis d'évolution de la neige.
- et les 6 échantillons de surface des puits peu profonds de mai 2001 (noté « Série des puits P(I) à P(VI) de mai 2001 » sur fig. D.7) mais décalé d'un an, à titre de comparaison.



Extrait de l'annexe D (fig. D.7 : Suivi de la composition chimique du premier centimètre en mai- juin 2002, ici représenté pour HCOO^-)

La composition chimique de la neige de surface a évolué en deux temps :

- (i) pendant le séjour long, entre le 4 et le 16 mai 2002, les concentrations de la plupart des espèces ont été très variables avec des valeurs significativement plus élevées que la moyenne entre le 6 et le 14 mai, en particulier pour F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , NO_3^- , NH_4^+ et le bilan ionique. Comme pour les puits peu profonds, l'instabilité des conditions météorologiques explique cette variabilité spatiale. Une valeur est sortie complètement des autres, il s'agit du « givre » « prélevé » en 3 répliqués, le 7 mai, sur les haubans de la SAMA (cf photo fig. III.3.5). Bien que ce prélèvement soit non conforme et donc très contestable, il est intéressant car il a représenté les plus fortes valeurs jamais mesurées au cours de cette thèse pour CH_3COO^- , HCOO^- , CH_3SO_3^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et NH_4^+ (tab. III.3.11). Une hypothèse est que ce

« givre » a pu s'incorporer à la neige précipitante du 6-7 mai, étant ainsi à l'origine des fortes concentrations dans la neige. Lors de l'épisode de brouillard givrant du 14 mai, le « givre » « prélevé » sur une des balises et l'échantillon de surface du puits P(7), constitué en partie de givre (revoir la stratigraphie de P(7) sur fig III3.6) ne montrent pas de concentrations aussi fortes (tab. III3.11).

- (ii) pendant l'intervalle entre le dernier prélèvement de mai 2002 et celui de juin 2002 (un seul point), les concentrations ont fortement augmenté. Nous observons que cette évolution de surface est remarquablement parallèle à celle de mai 2001. Nous pourrions étudier cela en détail en comparant les derniers puits de mai 2002 et celui de juin 2002 (voir paragraphe suivant III.3.5).

Tableau III3.11 : Concentrations (ng g^{-1}) des « prélèvements » de « givre »

	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Givre du 7 mai (N= 3)	14	318 +/- 21	1207 +/- 40	37 +/- 2	144 +/- 13	1177 +/- 79	644 +/- 48	158 +/- 10	25 +/- 4	867 +/- 103	176 +/- 17	37 +/- 3	985 +/- 116
Givre du 14 mai (N= 1)	-	178	581	15,7	46	260	156	40	15	301	25	7,5	113
Surface givrée (N=1)	2,4	27,5	303	3,3	32	281	274	7,1	12	251	18	7,9	80

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Givre 7 mai= « prélevé » en 3 réplicats sur les haubans de la SAMA

Givre 14 mai= « prélevé » sur une balise

Surface givrée= premier échantillon du puits P(7), 14 mai, constitué en partie de givre

Bilan de la neige de mai 2002 :

En mai 2002, les précipitations, le brouillard et le vent ont été une source de variabilité spatiale à petite échelle, ce qui empêche une interprétation de la chimie de la neige en terme d'évolution temporelle. L'objectif initial n'a donc pas pu être rempli. Cependant, nous avons pu observer des précipitations de début de saison sèche survenues au cours d'un épisode de brouillard givrant et très concentrées. Des « prélèvements » exploratoires de « givre » ont révélé des concentrations extrêmement élevées dont la fiabilité reste limitée. La contribution de ce type de dépôt dans la chimie de la neige reste à préciser par d'autres expériences plus adaptées.

III.3.5- Evolution de la neige de surface de mai à juin 2002

- Conditions météorologiques au cours de l'intervalle mai-juin 2002

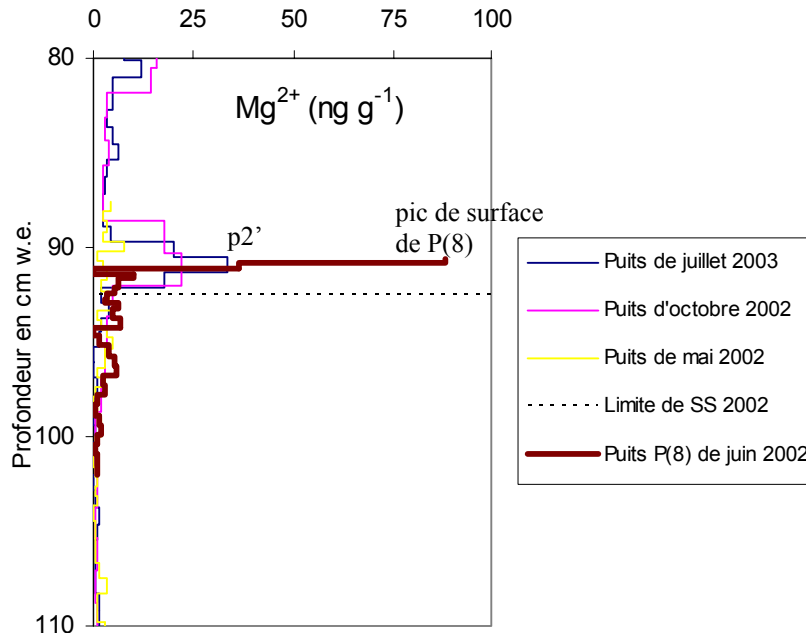
28 jours sans précipitation à Plataforma Zongo ont séparé la descente de mai 2002 de la montée éclair de juin 2002 (cf fig. III1.3). Pendant cette période, le sommet de l'Illimani vu depuis La Paz apparaissait le plus souvent dégagé sans chape de nuages. La SAMA qui a

fonctionné du 5 mai jusqu'au 3 juin a permis de calculer un taux de sublimation de 0,7 mm w.e./ jour pour cette période (*Wagnon et al., 2003*). Le 13 juin, jour de l'ascension, le ciel était couvert et de faibles précipitations ont blanchi les sommets. Cependant au niveau du col, le vent avait balayé toute trace de précipitation fraîche. Dès la fin juin, de nombreux épisodes de précipitations sont venus à nouveau perturber la saison sèche.

- Présentation des profils du puits peu profond P(8)

La montée éclair de juin 2002 a permis d'échantillonner un puits unique P(8) de 30 cm. Etant donné que les précipitations ont été insignifiantes depuis mai 2002, il s'agit de la même neige de surface, mais « vieillie » par un mois complet de pure saison sèche. Nous avons déjà parlé des concentrations dans le premier centimètre de neige qui ont subi une augmentation considérable depuis mai 2002 (cf carré rose : « Montée de juin 2002 » sur fig. D.7). Nous allons maintenant regarder les profils entiers mesurés sur les 30 cm totaux de ce puits P(8).

Nous avons reporté ces profils sur le fond des profils des puits profonds (fig. D.8, voir extrait à la suite). Le puits P(8) de juin 2002 se situe au début de SS 2002, au moment de la formation du pic p2'. Etant donnée la forte variabilité spatiale de l'état de surface observé en mai 2002, nous n'avons pas pu calculer la profondeur équivalente par l'émergence des balises. Nous nous sommes alors contentés de faire coïncider le pic de surface de P(8) avec le premier pic p2' de SS 2002 qui avait déjà servi à caler les puits profonds entre eux (cf fig. III.2.4). Ce calage grossier (un calage plus précis sera effectué par la suite par rapport aux puits peu profonds de mai 2002) nous permet simplement dans un premier temps de visualiser les ordres de grandeur des concentrations.



Extrait de l'annexe D (fig. D.8 : Profils chimiques du puits P(8) de juin 2002 par rapport aux puits profonds, ici représenté pour Mg^{2+})
p2' = premier pic de SS 2002 d'après les puits profonds, Pic de surface de P(8) = premier échantillon (0-1 cm) du puits P(8) de juin 2002.

Dans le puits P(8) de juin 2002, les concentrations du premier échantillon (0-1 cm) ont été extrêmement fortes par rapport à celles des échantillons suivants (2-30 cm) (tab. III.3.12). Dans le tout 1^{er} centimètre, nous observons en effet un pic de concentration très étroit et très élevé. Cette morphologie du pic indique qu'il s'est probablement formé par des processus de surface du type de ceux observés en mai 2001. Sur le graphique des puits superposés (fig. D.8), les valeurs de ce pic de juin 2002 apparaissent très supérieures à celles de la même neige ré-échantillonnée en octobre 2002 et juillet 2003. Ce n'est qu'un effet de la résolution différente des prélèvements : ce pic de surface de P(8) mesure 0,25 cm w.e. d'épaisseur, alors que le pic p2' d'octobre 2002 et juillet 2003 mesurent respectivement 0,80 cm w.e. et 1,70 cm, d'où des pics qui apparaissent plus larges et moins hauts. En ce qui concerne le bilan ionique, la forte alcalinité observée dans le puits P(8) de juin 2002 ne se retrouve pas dans les puits profonds suivants. En dessous du pic de surface, les concentrations des autres échantillons du puits P(8) de juin 2002 sont de l'ordre de grandeur de celles enregistrées dans les puits profonds de mai, octobre 2002 et juillet 2003, avec une variabilité spatiale déjà observée en mai 2002, sur l'amplitude et la position des pics de second ordre.

Tableau III.3.12 : Concentrations (ng g⁻¹) de la neige du puits P(8) de juin 2002

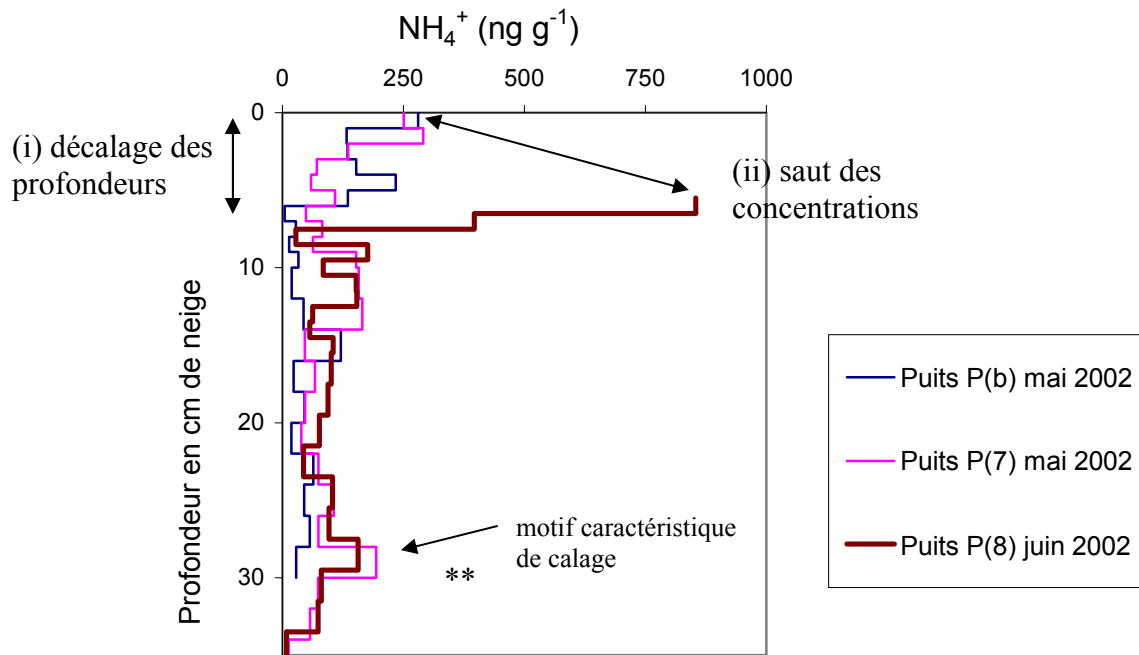
	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Pic de surface : neige de 0-1 cm (N=1)													
C	17	47	966	11	313	1187	1944	40	196	854	196	89	1185
Neige sous-jacente : 2-30 cm (N=18)													
C _{moy}	1,3	17	75	2,2	36	180	262	5,6	15	92	27	4,1	42
+/- σ	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
	1,0	7	54	1,0	16	83	152	2,9	8	46	67	2,7	30

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻.

- Comparaison avec les derniers puits P(7) et P(b) de mai 2002

Pour mieux comprendre comment se forme ce pic de surface, nous allons repartir du dernier puits P(7) de mai 2002 qui est l'état initial de la neige. Le puits P(8) de juin 2002 a été fait sur le site principal à quelques mètres de là. Cependant à cause de la variabilité spatiale, nous serons aussi amenés à considérer le puits P(b) du site secondaire comme un autre état initial possible. Pour caler les trois puits ensemble, les balises ne sont pas un bon marqueur, la première ayant indiqué +0,5 cm et la seconde -2,5 cm et nous avons déjà souligné l'incertitude des mesures d'émergence de balise au cm près pendant le séjour long de mai 2002. Nous avons plutôt utilisé les motifs caractéristiques de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et H⁺, précédemment identifiés dans les puits de mai 2002 (notés * et ** sur fig. D.6). Avec ce calage plus précis, nous sommes parvenus à représenter les profils chimiques de P(8) par rapport aux puits de mai 2002. Les graphes complets sont donnés dans l'annexe D, figure D.9, dont nous ne présentons qu'un extrait à la suite.

De même qu'en mai 2001, nous observons : (i) un décalage des profondeurs de 5 à 6 cm dont l'origine pourrait probablement aussi être la sublimation et (ii) un saut important des concentrations pour la plupart des espèces sauf pour CH₃COO⁻. Les vitesses moyennes de cette évolution de surface entre mai 2002 et juin 2002 (mesurables sur fig D.7) sont semblables à celles de l'évolution de surface en mai 2001.



Extrait de l'annexe D (fig. D.9 : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002, ici représenté pour NH_4^+)

Puits P(b) mai 2002= Puits de 30 cm du 16 mai 2002 (dernier jour de la mission de mai 2002), sur le site secondaire

Puits P(7) mai 2002= Puits de 50 cm du 16 mai 2002 sur le site principal

Puits P(8) juin 2002= Puits de 30 cm du 14 juin 2002 sur le site principal, calé sur les autres par les motifs * à 22 cm et ** à 30 cm (remarque : un seul motif présent pour NH_4^+ , cf fig D.6)

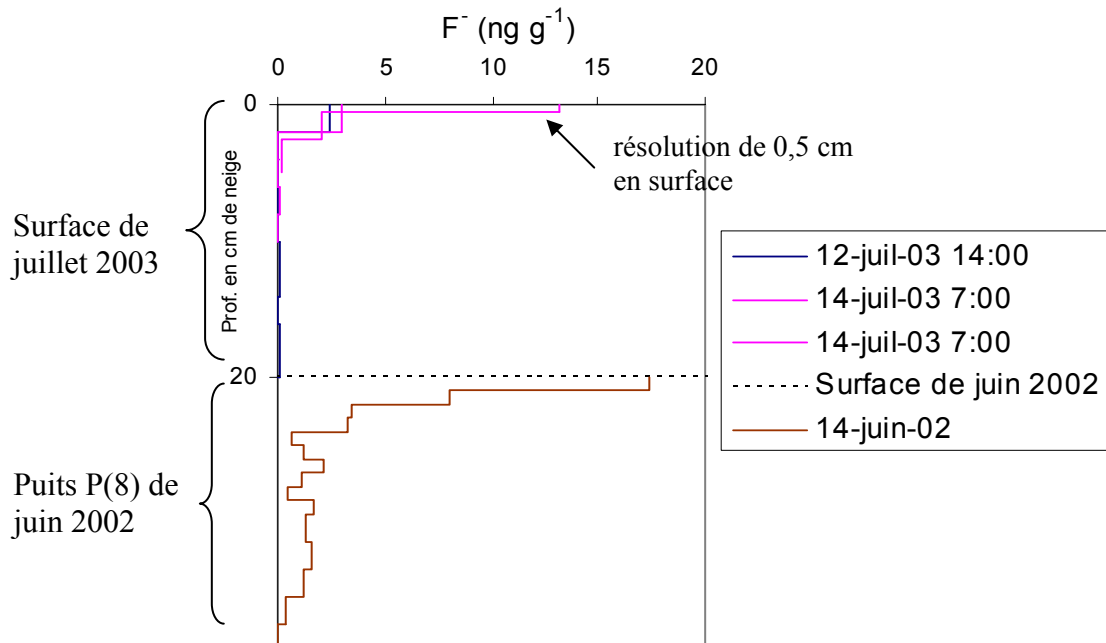
Bilan sur la neige de juin 2002 :

Le ré-échantillonnage d'un puits de neige de 30 cm en juin 2002, après un mois de saison sèche sans précipitations, a permis d'observer l'apparition d'un pic de surface dans les profils chimiques depuis les prélèvements de mai 2002. Les profils de juin 2002 sont décalés de 5 à 6 cm en profondeur par rapport aux derniers profils de mai 2002. Si l'on fait l'hypothèse que c'est la sublimation seule qui a provoqué ce décalage de la surface entre le 16 mai et le 14 juin, on peut avoir une idée de sa vitesse: 5 à 6 cm de neige sublimés en 28 jours, soit un taux de 0,5 à 0,7 mm w.e./ jour compatible avec les mesures de la SAMA en mai 2002.

III.3.6- Etat de la neige de surface en juillet 2003

La durée de la mission en juillet 2003 était trop courte pour faire un suivi de la surface. L'objectif principal était le puits profond à haute résolution (prélèvements commencés le 12 juillet, 14 :00). Deux jours plus tard, avant de quitter le site, nous avons renouvelé un prélèvement sur 10 cm avec la même résolution de 2 cm et fait un autre prélèvement sur 5 cm avec une résolution plus fine en surface (0,5 cm pour le premier échantillon) (cf tab. II.5).

Les profils chimiques de la neige de surface de juillet 2003 montre une distribution des ions très particulière. Seul le premier échantillon de 0 à 2 cm révèle des concentrations élevées. Le pic est en fait très étroit, car la majorité des ions se trouvent en fait de 0 à 0,5 cm (fig. D.10). Entre les prélèvements du 12 et du 14 juillet, la concentration de surface augmente pour toutes les espèces, sauf CH_3SO_3^- qui décroît, Cl^- , NO_3^- et NH_4^+ qui sont constants. En dessous de ce pic de surface, les concentrations sont tout de suite très faibles. La morphologie de ce pic nous fait penser à un pic du type de celui vu en juin 2002. C'est pourquoi nous avons représenté les deux prélèvements sur les mêmes graphiques mais décalées en profondeur (fig. D.10). Nous avons représenté ci-dessous un extrait de l'annexe D, figure D.10.



Extrait de l'annexe D (fig. D.10 : Comparaison des profils chimiques de surface de juillet 2003 et juin 2002, ici représenté pour F^-)

12-juil-03 7:00= 1^{er} prélèvement (début du puits profonds de juillet 2003)

14-juil-03 7:00= 2^{ème} prélèvement avec deux résolutions en surface

Surface de juin 2002= Discontinuité

14-juin-02= début du puits P(8) de juin 2002 (début de saison sèche précédente)

La comparaison de la surface de juillet 2003 avec le puits P(8) de juin 2002 laisse voir pour la plupart des espèces de grandes différences : un pic de surface plus fort en juin 2002 et des concentrations extrêmement plus faibles en juillet 2003 dès le 2^{ème} cm de profondeur. Il est surprenant de constater que les quantités ioniques déposées étaient déjà très supérieures en juin 2002 alors que nous n'étions qu'en début de saison sèche. Nous rappelons que 80 jours secs ont précédé la mission de juillet alors que 28 jours secs ont séparé les missions de mai et juin 2002. On aurait donc pu s'attendre à trouver des pics plus importants en juillet. Une interprétation sera proposée au paragraphe IV.1.3.

III.3.7- Bilan sur la neige de surface

Au cours de ces prélèvements de surface, nous avons pu mieux caractériser la nature des dépôts de neige initiaux, avec 5 événements de précipitations fraîches de saison humide en février 2002 et 1 couche de précipitation fraîche en début de saison sèche en mai 2002. Les précipitations de février 2002 étaient en moyenne peu concentrées mais ont montré une variabilité naturelle importante de leur composition chimique à l'échelle de l'événement, surtout marquée pour HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ ainsi que F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et CH_3COO^- . Les précipitations de mai 2002 étaient plus concentrées que celles de février 2002 d'un facteur 2 à 5, avec en particulier un enrichissement important en HCOO^- et NH_4^+ . Une non-conservation de certaines espèces a pu être mise en évidence en comparant la neige fraîche avec la même neige ré-échantillonnée dans les puits profonds. Ainsi, en saison humide, les fortes concentrations de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ mesurées en février 2002 n'ont pas été retrouvées dans les puits suivants.

En saison sèche, la neige exposée à la surface subit une évolution. Elle a été caractérisée en mai 2001 grâce à un suivi régulier sur trois jours et en juin 2002 grâce au ré-échantillonnement d'une neige « vieille » de un mois. La surface est affectée par la sublimation, ce qui induit un décalage progressif des profondeurs. Les concentrations de la plupart des espèces augmentent avec le temps, sauf pour CH_3COO^- . Les mécanismes de cette évolution seront discutés au chapitre IV. Cette évolution n'a pas eu lieu au cours de la mission de mai 2002 où les conditions très instables n'étaient pas typiques de la saison sèche.

Le vent a entraîné une érosion de la couche de surface sur une dizaine de cm en mai 2001 et mai 2002. La variabilité spatiale, faible en mai 2001, s'est révélée plus importante en mai 2002 où la surface irrégulière était sculptée par le vent formant des sastrugis. Le « givre » « prélevé » de façon non conventionnelle sur les haubans de la SAMA le 7 mai a enregistré les plus fortes concentrations de cette thèse.

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler la base de données des aérosols à Plataforma Zongo de façon à savoir s'il existe une relation entre la composition chimique de la neige déposée sur le glacier et celle des aérosols, en dépit de la différence d'altitude et de site.

III.4- Résultats de la chimie des aérosols à Plataforma Zongo

III.4.1- Objectifs des prélèvements d'aérosols

Le projet de monter un système de prélèvement d'aérosols est apparu en cours de thèse, à la suite des premiers résultats des analyses sur l'Illimani, avec comme idée directrice que la connaissance de l'aérosol permettrait de mieux contraindre les sources des ions associés dans la neige. Ce n'est pas le seul intérêt de l'expérience, un tel dispositif de prélèvements atmosphériques dans les Andes constitue une base de données originale à comparer avec celle d'autres sites sud-américains (tab. III4.1).

Tableau III4.1 : Objectifs des prélèvements d'aérosols

Objectifs	Avantages de notre dispositif expérimental	Facteurs limitants les interprétations
Comparer avec la composition chimique de la neige sur l'Illimani	- mêmes espèces ioniques mesurées (fraction soluble) que sur l'Illimani - même période de temps	- différence d'altitude, - différence de site
Documenter l'aérosol andin d'altitude : étudier les sources et leur saisonnalité	- proximité avec le site de Chacaltaya - confrontation avec les données météorologiques de Plataforma Zongo	- faible nombre d'espèces chimiques mesurées

- Comparer avec la composition chimique de la neige sur l'Illimani

La comparaison de la composition chimique des aérosols avec celle de la neige sur l'Illimani est l'objectif principal qui a motivé la mise en place du dispositif de prélèvements d'aérosols. La nature et les concentrations des impuretés atmosphériques sont en effet l'information initiale que l'on cherche à connaître en étudiant la carotte de glace. Nous disposons dans la neige des puits profonds d'une base de données importante des concentrations des principaux anions et cations. C'est dans ce but de comparaison que, bien que ne constituant probablement pas la principale composante, seule la fraction soluble des aérosols à Plataforma Zongo a été analysée. La composition chimique des aérosols (période de prélèvements : mai 2002- juillet 2003) pourra être comparée avec la composition chimique de la neige du puits de juillet 2003 qui recouvre la même période. Sur d'autres glaciers, des études simultanées de gaz, d'aérosols et de neige ont permis de commencer à construire une fonction de transfert air-neige (*Jaffrezo and Davidson, 1993 ; Shrestha et al., 1997 ; Preunkert et al., 2002*), afin de déconvoluer le signal glaciochimique. Cela ne sera pas possible dans notre cas à cause de la différence des deux sites de prélèvement. Cependant, la connaissance de l'aérosol andin local sur plus d'un an permettra de savoir à l'échelle de l'évènement quelle information s'archive ou ne s'archive pas dans la composition chimique de la neige. En cas de stratification de l'atmosphère, étant donnée la différence d'altitude entre les deux sites, les deux informations peuvent être découplées.

- Documenter l'aérosol andin

Peu de sites d'altitude font l'objet d'un suivi régulier de leur composition en aérosols. Dans les Alpes, des dispositifs permanents de prélèvements d'aérosols ont été mis en place à Jungfraujoch, 3580 m (*Henning et al., 2003*) et à l'observatoire Vallot, 4360 m (*Preunkert et al., 2002*). Leur situation dans la troposphère libre en fait des sites privilégiés pour ces études. Dans les années 1970, de nombreux sites isolés ont été explorés afin de déterminer le bruit de fond atmosphérique, hors pollution anthropique. En Amérique du Sud, le site de Chacaltaya en Bolivie, 5220 m, a révélé un intérêt potentiel comme référence de l'atmosphère continentale dans l'hémisphère Sud (*Adams et al., 1977*). Les auteurs ont montré que ce site pouvait être considéré comme représentatif de l'aérosol continental naturel avec une part importante de particules d'origine crustale et une faible contribution anthropique. Au cours d'une deuxième campagne de prélèvements plus réguliers (*Adams et al., 1980*), les différents éléments chimiques mesurés ont été rapportés à l'élément Fe et classés selon leur facteur d'enrichissement crustal (EF). Une troisième série de mesures avec impacteur cette fois (*Adams et al., 1983*), a permis de préciser la répartition en taille des aérosols. Les éléments avec un EF proche de 1 toute l'année dérivent de la croûte et sont présents dans les grosses particules tandis que certains autres avec un EF très fort en saison humide sont probablement issus de conversions gaz-particule et se trouvent dans la fraction fine. Une contribution des aérosols issus de feux de biomasse a été suggérée pour la fraction fine. Dans la région amazonienne, les aérosols fins sont divisés en quatre groupes (*Artaxo et al., 1994*): particules émises naturellement par les plantes (biogéniques), particules émises par les feux de biomasse, poussières du sol et aérosols marins en provenance de l'océan Atlantique.

Nos prélèvements d'aérosols à Plataforma Zongo se situent à 2 km seulement à vol d'oiseau de Chacaltaya et renseignent sur la fraction soluble uniquement. Par rapport aux études antérieures et malgré le faible nombre d'espèces mesurées, nous allons essayer de confirmer la faible influence anthropique et l'éventuelle contribution des aérosols des feux de biomasse. C'est pour cette raison que certaines espèces supplémentaires : les ions glycolate, glyoxylate, nitrite, glutarate, succinate, malate et malonate, accessibles par chromatographie ionique avec la méthode employée pour les analyses d'aérosols ont également été calibrées et mesurées sur les échantillons. La haute fréquence (2 jours) des prélèvements permet de suivre précisément les variations des concentrations et donc potentiellement de mieux isoler certaines sources. Les données météorologiques à Plataforma Zongo renseignent de façon journalière sur les précipitations et l'origine des masses d'air, qui peuvent influencer sur les concentrations et la nature des espèces chimiques dans l'atmosphère. Les prélèvements d'aérosols ont recouvert toute la SS 2002, qui a été relativement humide, toute la SH 2002-2003 et le début très sec de la SS 2003.

III.4.2- Présentation de la base de données

Nous commençons par présenter les valeurs des blancs avant celles des échantillons. Les résultats des espèces qui ont également été mesurées dans la neige (tab. III.4.2 et III.4.3) ont été séparés de ceux des espèces supplémentaires mesurées uniquement dans les aérosols (tab. III.4.4 et III.4.5). Les graphiques d'évolution de la composition chimique des aérosols dans le temps constituent l'annexe E (fig E.1 à E.15).

- Valeurs des blancs et obtention des concentrations des aérosols

A partir des concentrations des liquides d'extraction d'aérosols en ng g^{-1} , nous avons calculé les masses ioniques déposées sur les filtres en ng . On calcule les masses déposées moyennes moy_{blc} et les écart-types σ_{blc} de tous les blancs pour chaque quinzaine et on compare avec les masses déposées $m_{\text{éch}}$ sur les filtres d'échantillons. Sont considérées significatives, les valeurs d'échantillons vérifiant : $m_{\text{éch}} > \text{moy}_{\text{blc}} + 2 \sigma_{\text{blc}}$. Les pourcentages de validité calculés pour chaque espèce donnent le nombre d'échantillons sur 100 vérifiant le critère (tab. III4.2 et III4.4). Les valeurs ne vérifiant pas le critère, sont dans un second temps prises égales aux valeurs des blancs. La détérioration des protocoles de la série 1 à la série 3 (cf tableau II.9) se traduit par des blancs de plus en plus élevés surtout en ions carboxylate, ce qui diminue le pourcentage de validité de sa mesure. Cependant, ces chiffres restent acceptables pour la plupart des espèces, sauf CH_3COO^- , HCOO^- et NO_2^- .

Les concentrations dans les échantillons d'aérosols sont ensuite obtenues par :

$$C_{\text{éch}} (\text{ng m}^{-3} \text{ STP}) = (m_{\text{éch}} - \text{moy}_{\text{blc}}) / V_{\text{STP}},$$

avec V_{STP} , le volume pompé équivalent pour des conditions Standard de Pression et Température. Celui-ci découle de la loi des gaz parfaits :

$V_{\text{STP}} = (P_{\text{mes}} / P_{\text{STP}}) * (T_{\text{STP}} / T_{\text{mes}}) * V_{\text{mes}}$, avec $P_{\text{mes}} = P_{\text{site}}$ (pression à 4750m d'altitude = 420 mm Hg) – ΔP (dépression lue sur le manomètre en mm Hg), $P_{\text{STP}} = 760$ mm Hg, $T_{\text{STP}} = 293$ K, T_{mes} température moyenne en K et V_{mes} volume d'air effectivement pompé en m^3 (lu sur le compteur volumétrique). Concrètement pour des V_{mes} de l'ordre de 30 à 40 m^3 , on obtient des V_{STP} entre 15 et 20 m^3 .

- Composition moyenne et valeurs saisonnières

Les tableaux III4.3 et III4.5 donnent les valeurs caractéristiques représentatives de l'ensemble de la base de données. Les mesures très élevées en Ca^{2+} du 4 au 20 novembre ont été exclues du calcul de la moyenne et de l'écart-type pour cette espèce. La SH 2003 a été réduite à ses mois centraux Décembre-Janvier-Février (DJF) et la SS 2002 à Juin-Juillet-Août (JJA) car le régime des précipitations cette année-là n'a pas changé exactement au 1^{er} mai et 1^{er} novembre. Bien que ces saisons ne soient pas très contrastées d'un point de vue météorologique cette année-là, elles serviront de base pour l'étude de la saisonnalité. La SS 2003 n'est pas présentée, car elle est incomplète et contient un grand nombre de valeurs non valides.

Avec une masse ionique totale moyenne de $1,13 \mu\text{g m}^{-3}$, nous avons ici affaire à des mesures d'assez bas niveau. Les espèces ultra majoritaires sont SO_4^{2-} et NH_4^+ , une caractéristique déjà remarquée sur d'autres sites non pollués typiques de la troposphère libre (Henning *et al.*, 2003). Une synthèse des concentrations atmosphériques rencontrées sur d'autres sites d'altitude dans les Alpes : Observatoire Vallot, Colle Gnifetti et Observatoire Sonnblick pourra être trouvée dans Preunkert *et al.*, (2002). Les ordres de grandeur sont similaires mais la saisonnalité est plus marquée dans les Alpes. Nous détaillerons dans la suite la comparaison avec les concentrations moyennes des prélèvements d'aérosols andins de Chacaltaya (Adams *et al.*, 1977, 1980, 1983). La fréquence des pompages permet d'échantillonner des événements extrêmes et courts, d'où la dispersion importante des valeurs.

Tableau III4.2 : Valeurs des blancs en ng sur le filtre et pourcentages de validité des échantillons

Série	Nb	Variable	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	39 blancs	moy _{blc} +/- σ _{blc}	13 +/- 19	22 +/- 27	39 +/- 32	1 +/- 3	80 +/- 64	127 +/- 97	116 +/- 77	27 +/- 15	146 +/- 51	301 +/- 43	35 +/- 27	11 +/- 6	117 +/- 70
	91 éch	% validité	74	82	87	100	70	97	100	100	94	100	100	100	100
2	20 blancs	moy _{blc} +/- σ _{blc}	11 +/- 25	31 +/- 12	30 +/- 26	45 +/- 92	41 +/- 22	212 +/- 144	273 +/- 360	39 +/- 21	138 +/- 36	229 +/- 54	32 +/- 12	4 +/- 6	96 +/- 200
	59 éch	% validité	74	66	81	58	74	71	90	95	83	97	98	85	81
3	28 blancs	moy _{blc} +/- σ _{blc}	6 +/- 5	176 +/- 179	96 +/- 142	13 +/- 27	48 +/- 28	124 +/- 92	221 +/- 221	39 +/- 27	76 +/- 36	240 +/- 131	26 +/- 15	9 +/- 23	105 +/- 156
	73 éch	% validité	74	38	47	98	82	84	97	99	78	95	99	74	89

Tableau III4.3 : Base de données des concentrations ioniques dans les aérosols de Plataforma Zongo en ng m⁻³ STP

	Nb	Variable	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Total	223 éch.	C _{moy} +/- σ _{ech}	2,0 +/- 2,4	8,2 +/- 14	11,4 +/- 18,1	9,3 +/- 12,4	14,1 +/- 28,7	91 +/- 150	622 +/- 555	30,0 +/- 33,0	19,8 +/- 32,4	218 +/- 170	35,4 +/- 60,6	6,5 +/- 7,6	65* +/- 55,6
		Médiane	1,3	2,5	5,4	7,5	6,9	63,1	498	21,7	13,6	185	20,2	4,7	54,3
SH2003 (DJF)	45 éch.	C _{moy} +/- σ _{ech}	0,6 +/- 0,8	1,7 +/- 1,9	2,9 +/- 2,7	6,9 +/- 11,4	3,9 +/- 4,3	30,3 +/- 33,7	535 +/- 567	13,2 +/- 8,1	11,0 +/- 11,9	182 +/- 179	12,7 +/- 9,3	3,4 +/- 4,0	37,5 +/- 39
SS2002 (JJA)	45 éch.	C _{moy} +/- σ _{ech}	2,9 +/- 2,9	8,7 +/- 9,8	10,5 +/- 8,8	7,7 +/- 5,1	15,5 +/- 28,8	98,5 +/- 72,3	677 +/- 423	35,8 +/- 33,7	26,2 +/- 47,1	250 +/- 137	36,9 +/- 30,4	6,8 +/- 5,9	66,0 +/- 49,0
Evts extrê- mes	1 éch.	C évt(1)	6,7	-	14	12	89	178	1058	69	276	88	68	40	246
	1 éch.	C évt(2)	11	-	23	8,7	195	252	1114	63	228	300	57	21	178
	1 éch.	C évt(3)	6,5	40	37	29	13	245	823	236	18	322	171	7,6	53
	1 éch.	C évt (4)	3,3	54	31	-	53	299	1431	56	65	263	174	59	8658
	1 éch.	C évt(5)	8,1	62	54	6,6	96	128	1377	39	29	72	122	34	5212
	1 éch.	C évt(6)	11	-	16	11	222	245	746	44	211	445	254	15	170
	1 éch.	C évt(7)	11	95	173	43	237	2000	1049	313	18	976	747	33	158

* sauf données du 4 au 20 novembre exclues pour Ca²⁺

Autres espèces chimiques mesurées :

Gly= Glycolate ($\text{HOCH}_2\text{COO}^-$), Glyo= Glyoxylate (HCOCOO^-), NO_2^- = nitrite, Glu= Glutarate ($(\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), Succ= Succinate ($(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), Mali= Malate ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) et Malo= Malonate ($\text{HOOCCH}_2\text{COO}^-$).

Tableau III.4.4 : Valeurs des blancs des autres espèces mesurées en ng sur le filtre et pourcentages de validité des échantillons (cf tab. III.4.2)

	Gly	Glyo	NO_2^-	Glu	Succ	Mali	Malo
Série 1: moy _{blc}	12,5	0,3	8,4	0,2	0,6	0,2	0
+/- σ_{blc}	+/- 35	+/- 1,8	+/- 4,0	+/- 1,4	+/- 2,5	+/- 1,0	
% validité	62	100	71	100	100	100	100
Série 2: moy _{blc}	9,1	1,3	12,5	0,3	1,1	0	0
+/- σ_{blc}	+/- 25	+/- 4,0	+/- 9,0	+/- 1,4	+/- 5,0		
% validité	66	92	47	92	88	100	100
Série 3: moy _{blc}	8,4	1,4	10,5	2,8	4	0,9	0,6
+/- σ_{blc}	+/- 19,0	+/- 4,0	+/- 10,0	+/- 7,0	+/- 7	+/- 2,5	+/- 3,3
% validité	91	100	41	100	93	100	96

Tableau III.4.5 : Base de données des concentrations des autres espèces mesurées dans les aérosols de Plataforma Zongo en ng/m³ STP (cf tab. III.4.3) (rappel : V_{STP} compris entre 15 et 20 m³)

	Gly	Glyo	NO_2^-	Glu	Succ	Mali	Malo
Total : C _{moy}	10,1	4,8	0,8	6,1	11,1	6,1	9,7
+/- σ_{ech}	+/- 21,8	+/- 4,4	+/- 1,1	+/- 7,2	+/- 13,7	+/- 5,5	+/- 14,7
Minimum	0	0	0	0	0	0	0
Médiane	4,7	3,7	0,5	4,2	7,5	5,0	5,5
Maximum	196,6	31,8	9,3	72,2	114,6	40,6	121,7
SS2002 (JJA)	6,1 +/- 9,0	4,5 +/- 4,7	0,7 +/- 0,7	8,4 +/- 7,0	16,7 +/- 17,8	7,8 +/- 6,7	13,1 +/- 16,4
SH2003 (DJF)	4,2 +/- 3,2	3,3 +/- 2,9	0,3 +/- 0,4	2,9 +/- 2,3	5,4 +/- 4,1	4,3 +/- 2,9	5,2 +/- 5,3
Rapport de saisonnalité	1,5	1,4	2,4	2,9	3,1	1,8	2,5
Evt (1)	26,3	7,3	0	14,4	39,8	7,7	21,5
Evt (2)	23,7	4,7	1,1	8,0	15,0	9,3	12,0
Evt (3)	18,4	31,8	0,1	39,0	114,6	39,8	102,9
Evt (4)	31,5	6,4	3,5	4,2	4,1	0,8	5,0
Evt (5)	21,4	10,6	6,6	8,0	13,4	1,0	15,0
Evt (6)	12,3	7,3	1,3	9,7	13,3	6,1	8,4
Evt (7)	103,8	25,9	2,9	72,2	105,5	40,6	121,7

Nous avons représenté la répartition des concentrations Anions/ Cations exprimés en $\mu\text{Eq l}^{-1}$ (fig. III.4.1). La saisonnalité est peu marquée dans les masses ioniques totales : $26,1 \pm 24,4 \mu\text{Eq m}^{-3}$ en SH 2003 pour $40,4 \pm 21,6 \mu\text{Eq m}^{-3}$ en SS 2002. Cependant, elle est importante pour certaines espèces : rapport de saisonnalité (SS/ SH) compris entre 3,5 et 5,5 pour F^- , CH_3COO^- et HCOO^- , compris entre 2 et 3 pour Cl^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, K^+ et Mg^{2+} . Le plus souvent, la dispersion des valeurs est plus importante au sein d'une saison qu'entre les deux saisons elles-mêmes. Le bilan ionique est en moyenne négatif, les ions carbonate n'ont pas été mesurés.

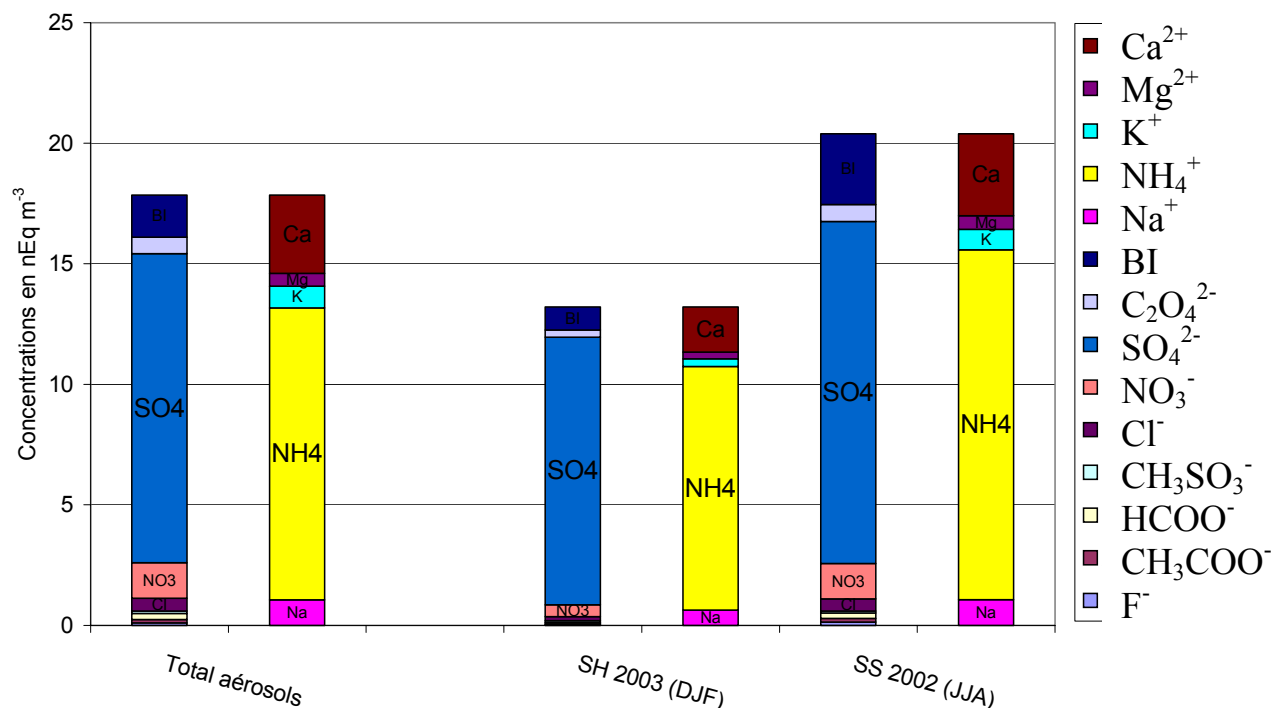


Figure III.4.1 : Répartition des ions dans les aérosols de Plataforma Zongo

BI= Bilan Ionique, SH= Saison Humide, SS= Saison Sèche

Anions à gauche, cations à droite

- Événements ponctuels particuliers

Le suivi temporel des concentrations ioniques dans l'aérosol à une résolution de 2 jours constitue un des points forts de cette base de données. Il permet d'individualiser 7 événements extrêmes (flèches verticales sur les graphes de l'annexe E)(fig. II.4.2) :

- Événement (1) de type « NaCl » : éch. Z92 du 30/08 au 1/09/02,
- Événement (2) de type « NaCl » : éch. Z107 du 21/09 au 23/09/02,
- Événement (3) de type « Oxalate » : éch. Z112 du 27/09 au 29/09/02,
- Événement (4) de type « CaCO₃ » : éch. Z150 du 6/10 au 8/10/02,
- Événement (5) de type « CaCO₃ » : éch. Z156 du 14/10 au 16/10/02,
- Événement (6) de type « NaCl » : éch. Z307 du 31/05 au 2/06/03,
- Événement (7) de type « Oxalate » : éch. Z324 du 24/06 au 26/06/03.

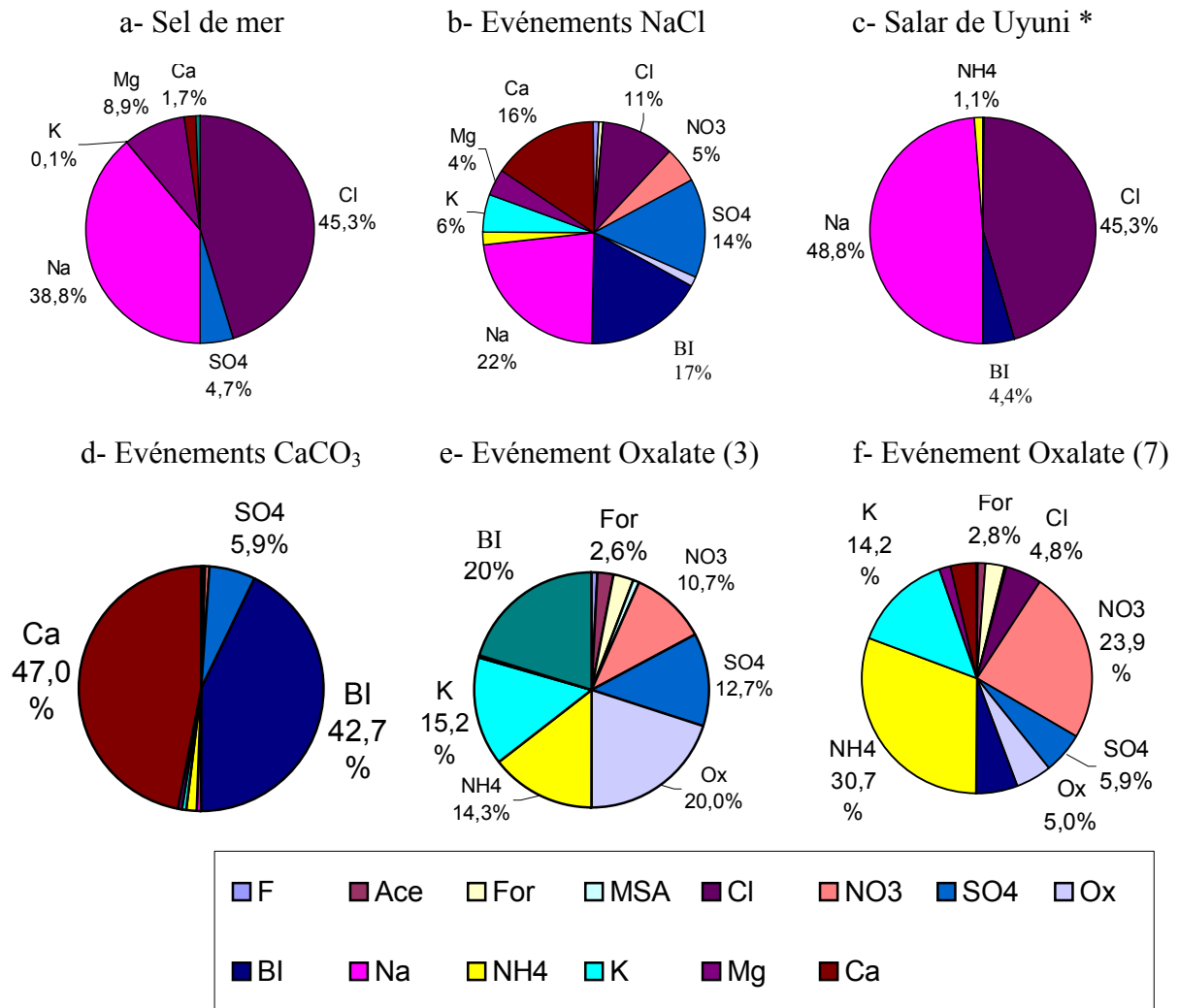


Figure III.4.2 : Ions en excès des événements extrêmes (= Composition des événements – Composition moyenne de bruit de fond de la saison correspondante)

Représentations en camembert : anions à droite, F=F⁻, Ace=CH₃COO⁻, For=HCOO⁻, MSA=CH₃SO₃⁻, Cl=Cl⁻, NO3=NO₃⁻, SO4=SO₄²⁻, Ox=C₂O₄²⁻, cations à gauche, Na=Na⁺, NH4=NH₄⁺, K=K⁺, Mg=Mg²⁺, Ca=Ca²⁺ et BI=Bilan Ionique.

Sel de mer (Holland, 1978) et Salar de Uyuni (* une seule mesure d'aérosols en juillet 2002)

Les événements (1), (2) et (6) sont marqués par de très forts pics de Cl⁻ et Na⁺ qui dépassent le bruit de fond d'un facteur 10 (fig. E.5 et E.9), et par des pics non systématiques et plus réduits de F⁻, K⁺, Mg²⁺ (fig. E.1, E.11 et E.12). Etant donnée leur composition, nous les appellerons donc les « événements NaCl ». Ils ont eu lieu en fin ou en début de saison sèche. Le rapport Cl⁻/Na⁺ de ces événements est de 0,47. Nous rappelons qu'il est de 1,17 pour le sel de mer (Holland, 1978). Une valeur de 0,93 a été mesurée lors du prélèvement d'aérosol au dessus du Salar de Uyuni en juillet 2002 (cf tab. II.6). Par rapport au bruit de fond de SS 2002 (JJA), nous avons calculé pour ces 3 événements NaCl, l'apport excédentaire en chaque ion par rapport au bruit de fond de SS 2002 (fig. III.4.2b). On obtient alors une contribution de 22 % pour Na⁺ et 11 % pour Cl⁻.

Les événements (4) et (5), affectent surtout l'ion Ca²⁺ (fig. E.13). En fait, c'est toute la période du 4 au 20 novembre qui est anormale (double flèche horizontale sur fig. E.13) avec

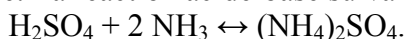
une concentration moyenne 20 fois supérieure à celle du bruit de fond. Cette anomalie s'étend sur une période assez longue pour ne pas être considérée comme une contamination ponctuelle. D'autre part, les 8 échantillons concernés (Z148 à Z158) sont issus de 2 lots différents. Toutes les autres espèces dessinent également un double pic pendant cette période avec des amplitudes plus ou moins variables, sauf NO_3^- et NH_4^+ (fig. E.6 et E.10). Le bilan ionique est très fortement négatif (fig. III.4.2d), ce qui traduit sans aucun doute la présence de HCO_3^- . Nous appellerons donc ces événements (pour toute la période du 4 au 20 novembre), les « événements CaCO_3 ».

Les événements (3) et (7) que nous avons classifié dans le type « Oxalate » sont caractérisés par des fortes concentrations en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (fig. E.8). Bien qu'assez différente, leur composition (tab. III.4.3 et III.4.5) montre également des concentrations significativement supérieures à leur moyenne pour CH_3COO^- (fig. E.2), K^+ (fig. E.11) ainsi que pour les anions organiques glycolate, glyoxylate, glutarate, succinate, malate et malonate (fig. E.15). L'événement (7) se distingue par de fortes teneurs en F^- , HCOO^- , Cl^- , NO_3^- et NH_4^+ . L'événement (3) se prolonge jusqu'au 9 octobre avec des concentrations en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ qui restent deux fois supérieure à celles du bruit de fond de SS2002, tandis que l'événement (7) est plus brutal et ponctuel. D'autres événements « Oxalate » sont possibles entre le 23 et le 27 juin 2002 et le 14 et le 16 août 2002, où on observe de la même manière des pics importants de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, de K^+ et de la plupart des autres anions organiques mesurés.

III.4.3- Discussion de la représentativité des mesures

- Contamination de NH_4^+ ?

Parmi les espèces majoritaires, NH_4^+ pose un problème de mesure. Une source de contamination est la respiration humaine ou la salle blanche de chimie susceptibles de contenir des traces de vapeurs d'ammoniac (*Hayes et al., 1980*). Silvente and Legrand (1993), ont montré que les concentrations en NH_4^+ sur les filtres d'aérosols pouvaient être dues, au moins au Groenland, au piégeage de NH_3 ambiant par des aérosols acides lors du traitement du filtre. La réaction acide-base suivante peut se produire :



Cet artéfact de mesure est difficile à détecter car les blancs d'échantillons, n'étant pas acides, ne sont pas affectés. Il est recommandé de conserver les filtres au froid et de les laisser le moins longtemps possible au contact de l'atmosphère du laboratoire.

A Plataforma Zongo, les concentrations de NH_4^+ suivent intimement celles de SO_4^{2-} , que ce soit en saison sèche ou en saison humide. Les écarts les plus importants apparaissent pour certains des événements particuliers (flèches verticales sur fig. III.4.3) et toute la période du 4 au 20 novembre. La corrélation est de fait très bonne entre les deux espèces avec un rapport stoechiométrique proche de 1 (fig. III.4.4), ce qui suggère la présence de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans l'aérosol, comme il a été proposé sur d'autres sites Himalayens (*Shrestha et al., 1997*).

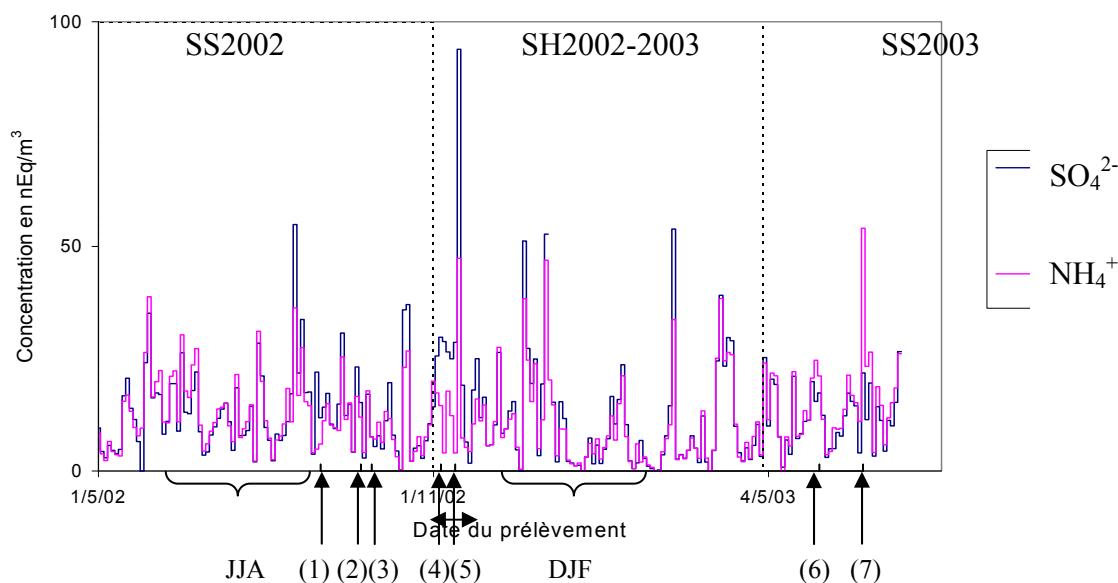


Figure III.4.3 : Evolutions simultanées des concentrations de SO_4^{2-} et NH_4^+

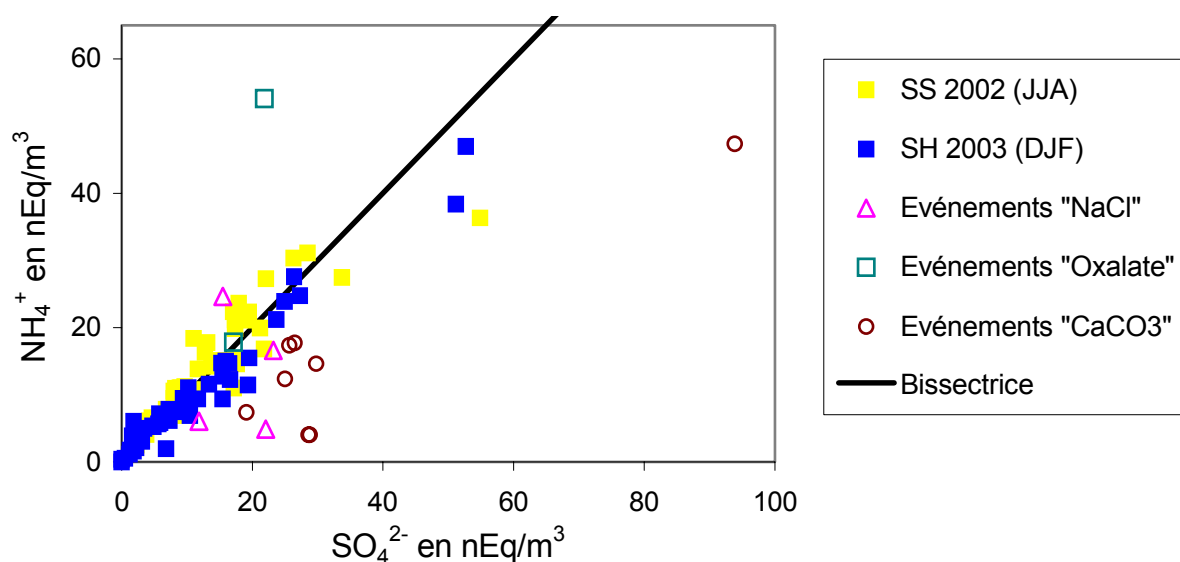


Figure III.4.4 : Corrélation entre SO_4^{2-} et NH_4^+ dans les aérosols de Plataforma Zongo

L'hypothèse d'une contamination par NH_3 se heurte ici au fait qu'au total le bilan ionique des échantillons est négatif signant un aérosol plutôt de nature alcaline (cf fig. III.4.1). L'effet de la salle blanche de l'INLASA a été testé grâce aux changements de protocoles de traitement des filtres (cf tab. II.8). La corrélation entre NH_4^+ et SO_4^{2-} est restée la même. Etant donné que les échantillons des 10 derniers mois n'ont pu être rapatriés et analysés qu'à la fin de l'expérience, il n'a pas été possible de faire d'autres tests.

En outre, il peut y avoir une source locale de NH_3 sur le site même de prélèvement. Certains auteurs ont rapporté des concentrations plus importantes près du sol en région continentale qu'en altitude (*Delmas and Gravenhorst, 1982*). Il faut noter qu'aucune étude n'a été réalisée sur ce que peut émettre le lac du barrage. Le refuge du Huayna Potosi, même s'il n'est plein qu'au mois de juillet et août déverse ses égouts à proximité. Il est donc possible

qu'il y ait de la matière organique en décomposition au fond du lac. Il convient donc de rester prudent. Pour tester l'existence de NH_3 local, il aurait fallu modifier le dispositif et placer avant le filtre un tube « dénuder » imbibé d'une solution absorbante (acide citrique par exemple) fixant les précurseurs gazeux ou effectuer en parallèle des prélèvements de gaz. Avec les données actuellement disponibles, nous ne pouvons pas trancher entre les différentes hypothèses.

- Comparaison avec les aérosols de Chacaltaya

Nous avons comparé nos données avec celles des aérosols de Chacaltaya, 5230 m, (*Adams et al.*, 1977, 1980, 1983) à 2 km à vol d'oiseau seulement de notre site, pour vérifier la représentativité régionale de nos mesures. Les méthodes employées à Chacaltaya étaient assez différentes pour les trois séries de prélèvements qui y ont eu lieu ainsi que par rapport aux nôtres (tab. III4.6). Les différences de protocoles engendrent des différences importantes d'ordre de grandeur des concentrations, qui apparaissent au sein même des différentes campagnes à Chacaltaya. Nous noterons en particulier l'utilisation de filtres Whatman pouvant fixer certaines espèces gazeuses (*Adams et al.*, 1977, 1980) et le prélèvement par impacteur qui peut réduire l'efficacité de collection (*Adams et al.*, 1983). Les temps de pompage étaient plus longs à Chacaltaya. Les techniques analytiques utilisées étaient XES, XRF (photon-induced X-Ray Fluorescence), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis), PIXE (Proton Induced X-ray Emission), et/ou AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry) (*Adams*, 1994 ; *Chow and Watson*, 1998), ce qui donne la composition élémentaire totale de l'aérosol. La chromatographie ionique (IC) ne donne accès qu'à la fraction soluble des espèces majeures et de quelques mineurs. La comparaison ne pourra donc s'appliquer que pour les espèces communes aux deux analyses : Cl (Cl^-), S (SO_4^{2-}), Na (Na^+), K (K^+), Mg (Mg^{2+}) et Ca (Ca^{2+}). Voyons pour chacune de ces espèces si les moyennes totales sont cohérentes (tab. III4.7).

Tableau III4.6 : Comparaison des protocoles de prélèvements d'aérosols avec ceux de Chacaltaya.

Site de prélèvement	Epoque	Fré- quence	Nb	Filtres	Prélèvement	Analyses
Plataforma Zongo (cette étude)	Mai 02- Juil.03	2 jours	223	Téflon PTFE	Total	13 ions + qq anions organiques: IC
Chacaltaya (<i>Adams et al.</i> , 1977)	Juil.75- Mai 76	14 jours	20	Nucleopore et cellulose	Total	35 éléments : PIXE, XES, INAA
Chacaltaya (<i>Adams et al.</i> , 1980)	Juil.76- Août 77	8- 20 jours	23	Whatman 41	Total	40 éléments : XRF, INAA, AAS
Chacaltaya (<i>Adams et al.</i> , 1983)	Sept.77- Nov.78	7-14 jours	34	Mylar film	Impacteur à 6 étages	25 éléments : XRF, PIXE

Tableau III.4.7 : Comparaison des concentrations moyennes avec celles de Chacaltaya en ng m^{-3} .

PLATAFORMA ZONGO : Ions		Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cette étude	$C_{\text{moy}} \pm \sigma_{\text{ech}}$: sur tous les éch. 1-223	14,1 +/- 28,7	622 +/- 555	19,8 +/- 32,4	35,4 +/- 60,6	6,5 +/- 7,6	65,0 +/- 55,6
	Minimum	1,6	11	0,1	1,0	0,1	2,2
	Maximum	237	4509	276	747	59	8658
CHACALTAYA : Eléments chimiques		Cl	S	Na	K	Mg	Ca
<i>Adams et al., 1977</i>	C_{moy} sur éch. 8-11 Nucléopore	2,6	125	-	65	-	66,3
	C_{moy} sur éch. 12-15 Cellulose	67	172	59,7	79,6	29	83,3
<i>Adams et al., 1980</i>	$C_{\text{moy}} \pm \sigma_{\text{ech}}$: sur tous les éch. 1-23		200	100 +/- 62	128 +/- 82	100 +/- 60	109 +/- 63
	Min : C_{moy} éch. 5, 6, 7 et 23			19	15	20	16
	Max : C_{moy} éch. 12, 13 et 14			190	290	150	184
	$C_{\text{moy}} \pm \sigma_{\text{ech}}$: sur éch. 12-14, 12* et 13*	74 +/- 50	130 +/- 56				
	Gamme de concentration	80-650	130-440				
<i>Adams et al., 1983</i>	$C_{\text{moy}} \pm \sigma_{\text{ech}}$: sur éch. 1-34	1,4 +/- 2,0	34 +/- 16				

Pour le chlore, il est difficile de se fier aux valeurs de Chacaltaya, soit sur-estimées, soit sous-estimées. En effet, les deux premières séries de mesures montrent des concentrations supérieures d'au moins un ordre de grandeur à celles attendues pour un site isolé moyen (*Cunningham and Zoller, 1981*), cette différence étant attribuée à la fixation de HCl gazeux sur les filtres Whatman (*Adams et al., 1977, 1980*). Lors de la troisième campagne avec utilisation de l'impacteur à 6 étages, l'efficacité de collection des grosses particules était réduite et il y a pu avoir des pertes entre les étages de l'impacteur (*Adams et al., 1983*), ce qui a pu sous-estimer la mesure de Cl. Notre mesure de Cl^- est intermédiaire, Nous n'avons prélevé que la fraction non volatile de Cl^- .

Pour SO_4^{2-} , l'analyse élémentaire des aérosols de Chacaltaya donne le S total. La valeur de S de $34 \pm 16 \text{ ng m}^{-3}$ (*Adams et al., 1983*) est une des plus faibles mesurées, mais en accord avec celle de 50 ng m^{-3} du bruit de fond sud-américain moyen, obtenu à la même période sur 8 sites isolés en Amérique du Sud (Chili, Argentine, Bolivie et Brésil) à partir d'impacteurs en cascade (*Lawson and Winchester, 1979*). Notre dispositif étant un prélèvement total, nous le comparons plutôt à la valeur de 200 ng m^{-3} (*Adams et al., 1980*). En supposant que tout le S soit sous forme de SO_4^{2-} , on applique le rapport des masses molaires et on obtient 600 ng m^{-3} d'équivalent SO_4^{2-} , ce qui est du même ordre de grandeur que notre estimation moyenne de $622 \pm 555 \text{ ng m}^{-3}$. La comparaison de ces deux valeurs suggère que malgré l'augmentation de l'activité automobile dans la région, il n'y a pas eu de contribution anthropique en sulfate dans la composition de l'atmosphère depuis 20 ans mais elle est insuffisante pour l'affirmer.

Pour Na, K, Mg et Ca, les facteurs d'enrichissement négligeables à Chacaltaya suggèrent une origine crustale (*Adams et al., 1980*), hypothèse confirmée par un même motif

de distribution en taille que les éléments lithophiles (*Adams et al., 1983*). Nos concentrations en Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} à Plataforma Zongo sont en général inférieures d'un facteur 2 à 15 à celles de Na, K, Mg et Ca de Chacaltaya. Ces écarts sont normaux car il s'agit d'un côté de concentrations ioniques de la fraction soluble et de l'autre de concentrations élémentaires de la fraction totale. Pour comparer les deux séries de données, il nous faudrait connaître le pourcentage de la fraction soluble de chaque élément. Dans les échantillons de la carotte de glace de l'Illimani, la comparaison entre les concentrations mesurées par IC et celles obtenues par ICP-MS après dissolution acide des particules, a montré que le rapport fraction soluble / fraction totale était en moyenne de 22 % pour Na^+ , 10 % pour K^+ , 18 % pour Mg^{2+} et 46 % pour Ca^{2+} (*Correia, 2003*). Cependant, ces chiffres sont des moyennes et ne tiennent pas compte de la variabilité des apports terrigènes. Une deuxième cause, moins importante, de l'écart entre les deux sites peut être la différence de recouvrement par la neige. Dans les années 1980, le site de Chacaltaya était recouvert de neige une bonne partie de l'année alors que le site de Plataforma Zongo n'a été recouvert de neige qu'exceptionnellement en juillet 2002 pendant une dizaine de jours.

III.4.4- Bilan sur les aérosols de Plataforma Zongo

Dans le but de comprendre la chimie de la neige sur l'Illimani et de mieux documenter l'aérosol andin, nous avons établi une base de données à haute résolution de la composition chimique des aérosols pour les espèces ioniques au site de Plataforma Zongo sur plus d'un an de mesures (tab. III.4.3 et III.4.5). Les concentrations sont nettement supérieures à celles des blancs au moins pour la SS 2002 et la SH 2002-2003 (tab. III.4.2 et III.4.4). La saisonnalité est moyennement marquée, avec un rapport SS/SH de 1,5 à 4 selon les espèces. La haute résolution des prélèvements permet de distinguer des événements extrêmes marqués par des forts pics de certaines espèces : événements NaCl , événements CaCO_3 et événements Oxalate. Les espèces majoritaires sont SO_4^{2-} et NH_4^+ , dans un rapport stoechiométrique. La représentativité régionale des mesures de NH_4^+ est questionnée. Les espèces ne présentant pas de forme gazeuse sont les plus irréversiblement piégées sur les filtres : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . Malgré les différences de protocoles (cf tab. III.4.6), la comparaison avec le site de Chacaltaya montre des ordres de grandeur des concentrations compatibles (cf tab. III.4.7), mais aucune tendance ne peut être affirmée.

Chapitre IV : Synthèse, réponses aux questions qu'on s'était posées et nouvelles questions

Nous rassemblons ici les différents résultats vus dans la partie III, en s'en servant pour répondre aux questions posées au début de ce travail en commençant par les dernières (revoir ces questions au paragraphe I.3.1).

IV.1- La modification de la neige après son dépôt

La question de savoir quels sont les phénomènes post-dépôt affectant la neige, est fondamentale pour valider l'enregistrement glaciaire dans les carottes. Nous allons discuter les effets de la sublimation, des pertes chimiques et du vent.

IV.1.1- La sublimation

- Caractéristiques de la sublimation sur l'Illimani

La sublimation est un phénomène actif sur l'Illimani. Elle a été mesurée ponctuellement par les émergences des balises, les pesées des lysimètres, et estimée par les mesures météorologiques et de bilan d'énergie à 1,2 mm w.e./jour en mai 2001 et 0,7 mm w.e./jour en mai-juin 2002 (*Wagon et al., 2003*). La sublimation a un cycle journalier, elle dépend de l'humidité relative et de la vitesse du vent. Avec une saison sèche du 1^{er} mai au 31 octobre, soit 184 jours secs, on obtiendrait une quantité totale de neige sublimée entre 10 et 20 cm w.e. Or, nous avons vu que sur les deux saisons sèches de l'étude, il n'y a eu que 105 à 145 jours secs à Plataforma Zongo (cf tab. III1.2) et que l'accumulation l'a emporté avec des cumuls nets entre 20 et 30 cm w.e. sur l'Illimani (cf tab. III2.2). L'effet de ces précipitations de saison sèche est non seulement d'apporter une neige fraîche mais aussi de supprimer à chaque fois un jour de sublimation dans la saison sèche. La sublimation est donc épisodique et repart à zéro à chaque nouvelle précipitation. Cette sporadicité du phénomène est confirmée par le fait qu'on n'a jamais pu observer de pénitents sur le site de l'Illimani.

- Reconstitution des accumulations brutes

Pour les 3 années de l'étude, nous avons reporté les précipitations et le nombre de jours secs mesurés par les pluviomètres à Plataforma Zongo, les accumulations nettes mesurées dans les puits profonds de l'Illimani puis calculé les accumulations brutes correspondantes par correction de la sublimation (tab. IV.1). La quantité de neige sublimée sur le glacier est estimée à partir du nombre de jours secs n (avec sa barre d'erreur) et d'un taux de sublimation moyen $s = 0,95 \pm 0,25$ mm w.e./ jour par la formule: Accumulation brute = Accumulation nette + $n * s$.

Pour le nombre de jours secs en saison sèche, nous avons séparé les jours secs avant et après les premières précipitations de saison sèche, ceux-ci affectant tantôt la neige de saison humide, tantôt la neige de saison sèche. Ainsi en 2002, sur les 105 jours secs de SS 2001, 47 ont eu lieu avant les premières précipitations de saison sèche et 58 après.

Tableau IV.1 : Comparaison des précipitations à Plataforma Zongo et des accumulations brutes sur l'Illimani

Lieu	Mesure	SH 2000- 2001	SS 2001	SH 2001- 2002	SS 2002	SH 2002- 2003	SS 2003 (incom- plète)
Plata- forma Zongo	P précipitation (cm w.e.)	101,2	20,2	87,1	30,3	93,3	1,0
	n nombre de jours secs	66	145 (=47+98)	52 +/- 6,5	105 +/- 11,5 (=47+58)	48 +/- 4,5	68 +/- 1,5 (=68+0)
Illimani	A _{nette} , accum. nette (cm w.e.)	> 24,5	22,5	60,5	28,0	63,2	> 1,3
	S, neige sublimée (cm w.e.)	6,3 +/- 1,6	13,8 +/- 3,6 (=4,5+9,3)	5,1 +/- 1,9	10,3 +/- 3,7 (=4,6+5,7)	4,6 +/- 1,6	6,5 +/- 1,8 (=6,5+0)
	A _{brute} , accum. brute (cm w.e.)	?	31,8 +/- 3,6	70,2 +/- 5,6	33,7 +/- 3,7	74,4 +/- 3,4	?

- P, précipitations saisonnières à Plataforma Zongo et n nombre de jours secs issus du tab. III.1.2 (entre parenthèses sous le nombre de jours secs = nombre de jours secs avant les premières précipitations de SS + nombre de jours secs après)
- A_{nette}, accumulation nette mesurée sur les profils chimiques de Ca²⁺ (cf tab. III.2.2),
- S, neige sublimée calculée d'après le nombre de jours secs et le taux moyen s = 0,95 +/- 0,25 mm w.e./jour (entourée en rouge, la neige sublimée de saison humide)
- A_{brute}, accumulation brute calculée en rajoutant la neige sublimée.

La répartition des accumulations brutes calculées sur l'Illimani est de 70 % en SH et 30 % en SS avec un rapport SH/SS de 2,1 et 2,2. Les accumulations brutes sont inférieures aux précipitations à Plataforma Zongo de 25 à 30 % en SH et légèrement supérieures en SS. Nous n'avons pas d'explication pour expliquer cet écart. La variabilité spatiale de l'humidité et des précipitations sur l'Est de l'Altiplano (au moins en saison humide) (*Garreaud, 2000*) est en effet faible. La différence d'altitude peut jouer un rôle. Cependant, aucun gradient de précipitation avec l'altitude n'a jusqu'à présent été clairement mis en évidence (*Sicart, 1998*). Certaines années, la tendance semble être une légère augmentation des précipitations avec l'altitude (*Soruco, 2003*).

- Effet de la sublimation sur la chimie de la neige au cours des missions de terrain

Sur le Cerro Tapado, la disparition de la neige par sublimation entraîne une concentration des espèces chimiques conservatives dans la neige résiduelle (*Ginot et al., 2001*). Pour Cl⁻, les concentrations de l'ordre de 50 ng g⁻¹ en saison humide peuvent atteindre 1500 ng g⁻¹ dans le résidu de la couche sublimée en saison sèche (*P. Ginot, communication personnelle*). Sur l'Illimani, nous discutons l'évolution de la composition chimique de la neige de surface en mai 2001 (cf paragraphe III.3.3) et mai-juin 2002 (cf paragraphe III.3.5).

- Mission de mai 2001 : Pendant la mission de mai 2001, nous avons pu observer une augmentation des concentrations en surface et la formation d'un pic de surface. La question

est de savoir dans quelle mesure la sublimation est responsable de cette évolution. La courbe de sublimation cumulée (cf fig. III.1.9) permet de calculer l'effet théorique de la sublimation sur les concentrations chimiques en surface, conformément à Ginot et al. (2001) : partant d'un profil théorique plat pour la concentration d'un ion donné, fixée à 1, et connaissant la quantité de neige se sublimant, nous avons tracé aux dates des différents puits P(I) à P(VI) de prélèvement, l'évolution de la concentration du 1^{er} centimètre de neige sous l'effet de la sublimation (fig. IV.1). Au bout de 3 jours, on aurait presque multiplié par 2 la concentration du 1^{er} centimètre. Cette augmentation n'est pas régulière dans le temps, car liée au cycle journalier de la sublimation.

Cumulative sublimation, mm w.e. (cf fig. III.1.9)

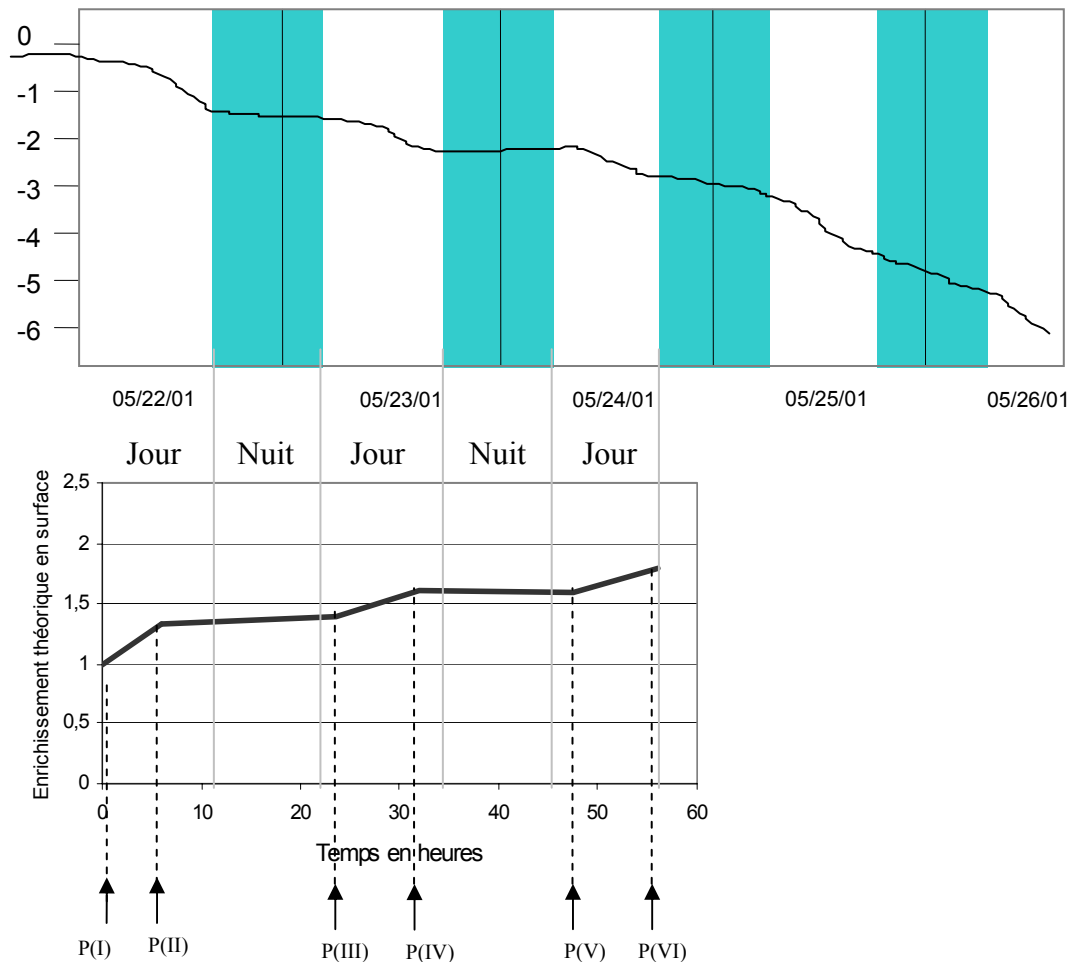


Figure IV.1 : « Ligne théorique de la sublimation » = courbe d'évolution théorique des concentrations sous l'effet de la sublimation mesurée en mai 2001 sur l'Illimani
Temps en heures = temps depuis le 1^{er} prélèvement P(I) du 22 mai 2001 8:00

Pour savoir si l'augmentation des concentrations observée en surface en mai 2001 était liée à la sublimation, nous avons calculé, pour chaque puits et chaque espèce ionique, le facteur d'enrichissement $C(t) / C_0$ qui est le rapport de la concentration $C(t)$ mesurée dans le 1^{er} centimètre dans le puits échantillonné au temps t à sa concentration initiale C_0 dans le premier puits (Ginot et al., 2001). Les courbes d'évolution obtenues pour chaque espèce sont

comparées à la « ligne théorique de la sublimation » (fig. IV.2). Les barres d'erreur des mesures sont celles calculées pour mai 2001 (cf tab. III.3.4).

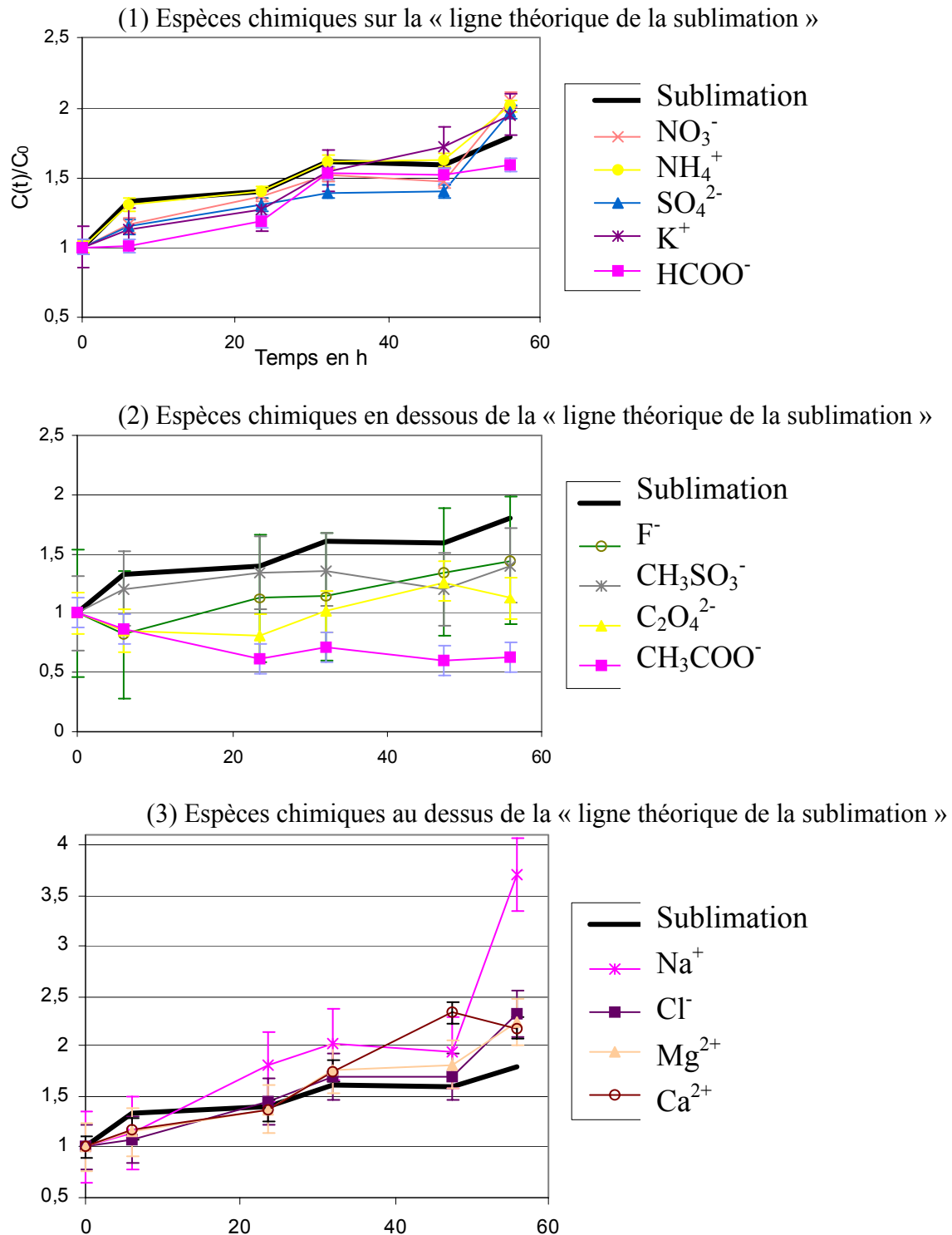
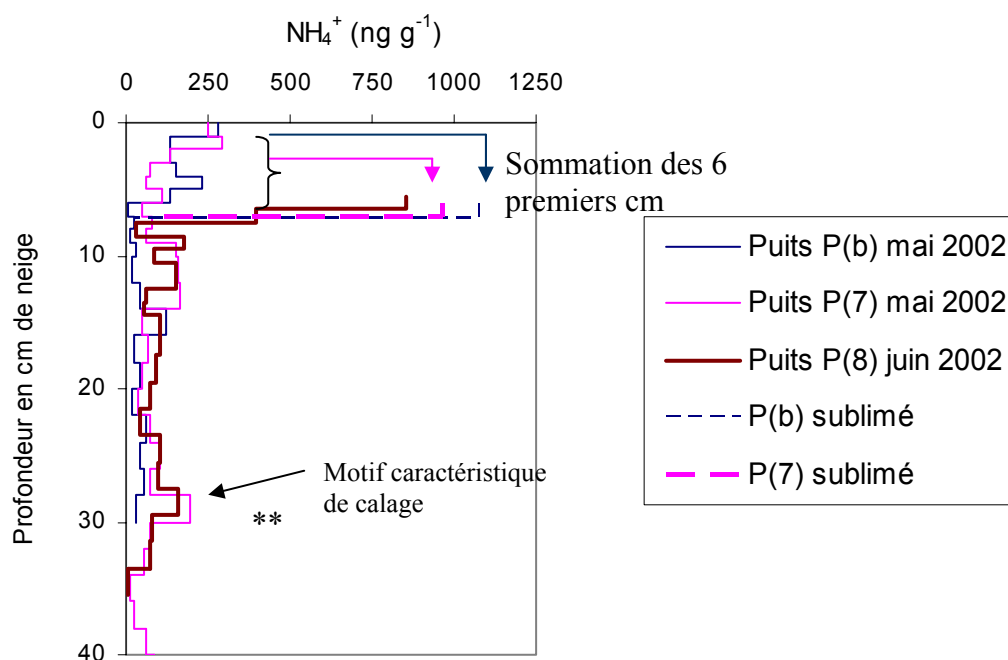


Figure IV.2 : Evolution mesurée de l'enrichissement des espèces chimiques en surface (1^{er} cm) par rapport à l'évolution théorique des concentrations sous l'effet de la sublimation.
 Abscisse : temps en heures= temps depuis le 22 mai 2001, 8:00 (moment du puits P(I))
 Ordonnée : $C(t)/C_0$ = facteur d'enrichissement

Cette comparaison permet de classer les ions en 3 catégories :

- (1) SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ et HCOO^- suivent la « ligne théorique de la sublimation ». La sublimation suffit alors à expliquer à elle seule l'évolution des concentrations de ces espèces pendant la période du 22 au 24 mai 2001.
- (2) CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- et CH_3SO_3^- se situent en dessous de la « ligne théorique de la sublimation ». L'hypothèse retenue est qu'il y a une perte de ces espèces vers l'atmosphère par volatilisation. Compte tenu des barres d'erreur, seuls les cas de CH_3COO^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont indiscutables.
- (3) Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ se situent au dessus de la « ligne théorique de la sublimation ». Pour ces espèces, même si la sublimation participe à la formation du pic de surface, elle n'est pas le seul mécanisme agissant. L'hypothèse retenue est qu'il y a en plus un apport par dépôt sec.

- Mission de mai-juin 2002 : Lors du prélèvement de juin 2002, un mois sans précipitations après ceux de mai 2002, nous avons mis en évidence (i) un décalage des profondeurs de 5 à 6 cm attribué à la sublimation et (ii) un saut des concentrations entre les deux profils chimiques. Les ions présents dans ces 6 cm de neige sublimés se sont concentrés dans le 1^{er} nouveau centimètre. En sommant les concentrations des 6 premiers cm des puits de mai 2002, nous avons construit des « pics de sublimation de surface » théoriques en juin 2002 (fig. D.9 : extrait à la suite). Pour tenir compte de la variabilité spatiale, nous avons fait ce calcul sur le site principal (noté « P(7) sublimé ») et sur le site secondaire (noté « P(b) sublimé »).



Extrait de l'annexe D (fig. D.9 : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002, ici représenté pour NH_4^+)

Puits P(b) mai 2002= Puits de 30 cm du 16 mai sur le site secondaire ; Puits P(7) mai 2002= Puits de 50 cm du 16 mai sur le site principal ; Puits P(8) juin 2002= Puits de 30 cm du 14 juin sur le site principal, calé sur les autres par les motifs * à 22 cm et ** à 30 cm.

P(b) sublimé= « pic de sublimation de surface » obtenu en sommant les quantités ioniques déposées dans les 6 premiers cm du puits P(b) ; P(7) sublimé= idem à partir de P(7).

En comparant les « pics de sublimation de surface » théoriques aux pics réels de surface de P(8) mesurés en juin 2002, on constate (fig. D.9) qu'ils sont :

- du même ordre de grandeur pour HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et NH_4^+ (1), ce qui signifie pour ces espèces-là que la sublimation à elle seule, a suffi à créer le pic de surface, sans apport extérieur.
- supérieurs pour CH_3COO^- , CH_3SO_3^- et NO_3^- (2), ce qui signifie que pendant un mois d'exposition à l'atmosphère, ces espèces ont subi des pertes.
- et inférieurs pour F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} (3), où le dépôt sec (ou un autre phénomène) a été nécessaire pour former le pic de surface.

On retrouve à nouveau une division des comportements des espèces chimiques en 3 catégories (cf fig. IV.2). Les deux classifications ne sont pas identiques, cette classification des ions dépend de leur spéciation, elle-même liée aux sources potentielles et donc aussi à la période de prélèvement. La même expérience menée dans les Andes chiliennes (*Ginot et al., 2001*) a conduit à une répartition différente des espèces dans les trois catégories. Nous nous intéressons pour l'instant aux espèces pour lesquelles la sublimation suffit à elle seule à expliquer la formation du pic de surface observé (tab. IV.2).

Tableau IV.2: Espèces significativement affectées par la sublimation sur l'Illimani et ailleurs

Illimani	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Mai 2001													
Juin 2002													
(2) (3)													

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Cases grises= lorsque la sublimation a été suffisante pour créer le pic de surface.

(2) (3) *Ginot et al., 1999 ; Ginot et al., soumis* : Cerro Tapado, Andes

- Importance relative de la sublimation sur le signal saisonnier

Au cours de ces missions ponctuelles, la sublimation a été suffisante pour créer les pics de surface de certaines espèces. Lorsque se produisent des apports supplémentaires par le dépôt sec ou les précipitations de saison sèche, la sublimation n'est alors plus le seul mécanisme de formation du pic de saison sèche. Le calcul suivant (fig. IV.3) nous a permis de calculer % Sublim, qui est la part qu'occupe la sublimation dans la formation du pic moyen de saison sèche. Supposons une couche de neige d'épaisseur P, de concentration moyenne C_{initial} et dont une épaisseur S se sublime au cours de la saison sèche. Par la conservation de la quantité déposée, on peut calculer $C_{\text{théor.}}$, la concentration théorique induite par la sublimation (Eq1 sur fig. IV.3). Or, dans la réalité, on mesure en fait une concentration moyenne de saison sèche égale à $C_{\text{mes.}}$. En comparant $C_{\text{théor.}}$ et $C_{\text{mes.}}$, on en déduit % Sublim (Eq2 sur fig. IV.3), qui est la contribution de la sublimation au pic de saison sèche. Ce calcul a été effectué avec :

- pour S, les épaisseurs totales de neige sublimée calculées en SS 2001 et SS 2002 sur l'Illimani et pour P, la somme de $A_{\text{nette}} + S$ (cf tab. IV.1),
- pour C_{initial} , les concentrations moyennes de la neige immédiatement sous-jacente aux pics moyens de saison sèche et $C_{\text{mes.}}$, les concentrations moyennes des saisons sèches.

Nous avons fait ce calcul pour les 2 années recouvertes par les puits profonds et pris la moyenne (fig IV.4). Les barres d'erreur indiquent la variabilité des 2 années.

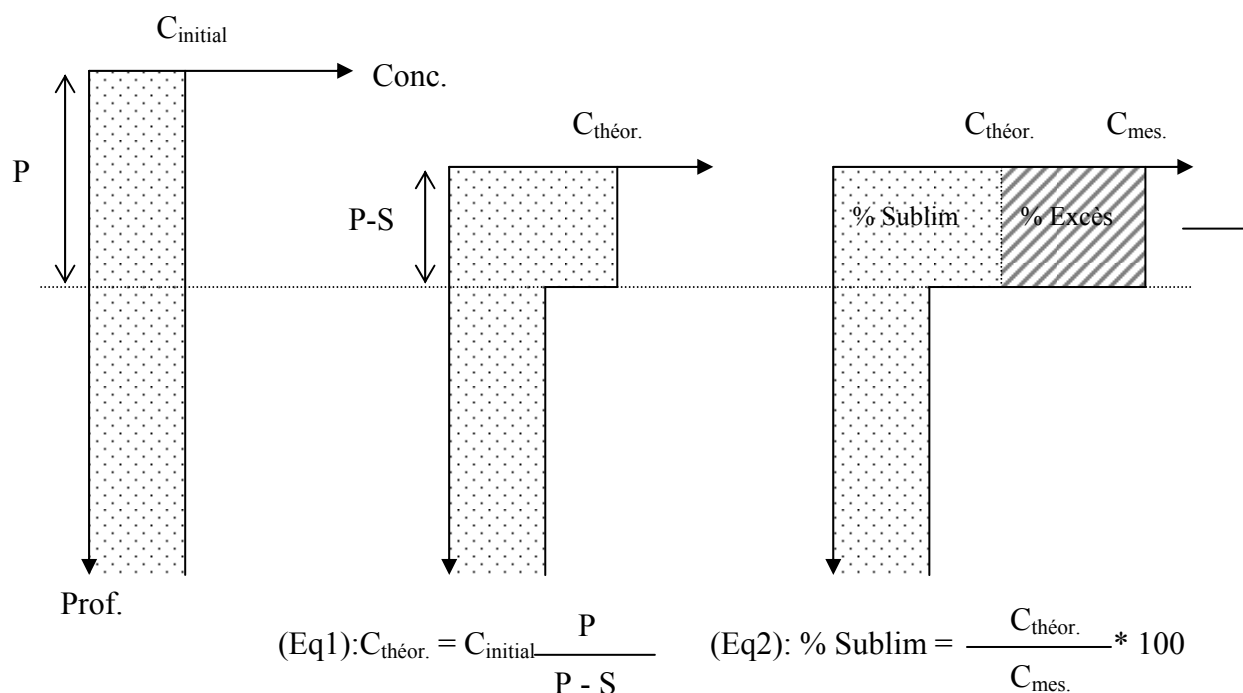


Figure IV.3 : Calcul théorique de la contribution de la sublimation au pic moyen de saison sèche

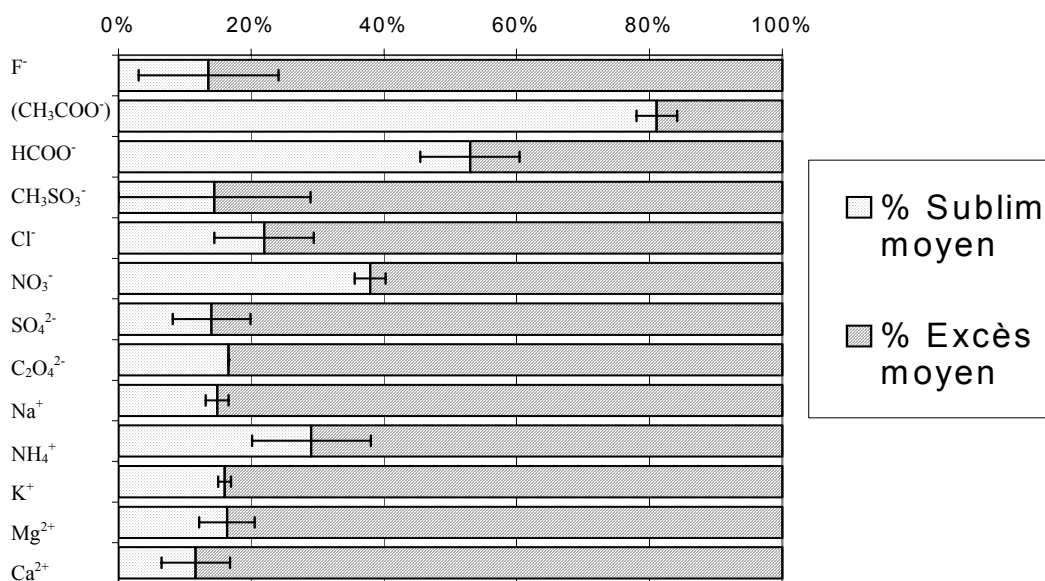


Figure IV.4 : Importance relative de la sublimation dans la formation du pic moyen de saison sèche

Espèces chimiques dans l'ordre de leur analyse (CH₃COO⁻ espèce non conservative)

100%= totalité du pic moyen de saison sèche (SS 2001 et SS 2002)

% Sublim moyen= contribution de la sublimation à la formation de ce pic

% Excès moyen= contribution des apports supplémentaires (dépôt sec et précipitations de saison sèche) à la formation de ce pic

Les % Sublim ne signifient rien pour les espèces volatiles, car leur quantité déposée n'est pas conservée. Parmi les espèces pour lesquelles la sublimation a pu créer à elle seule le

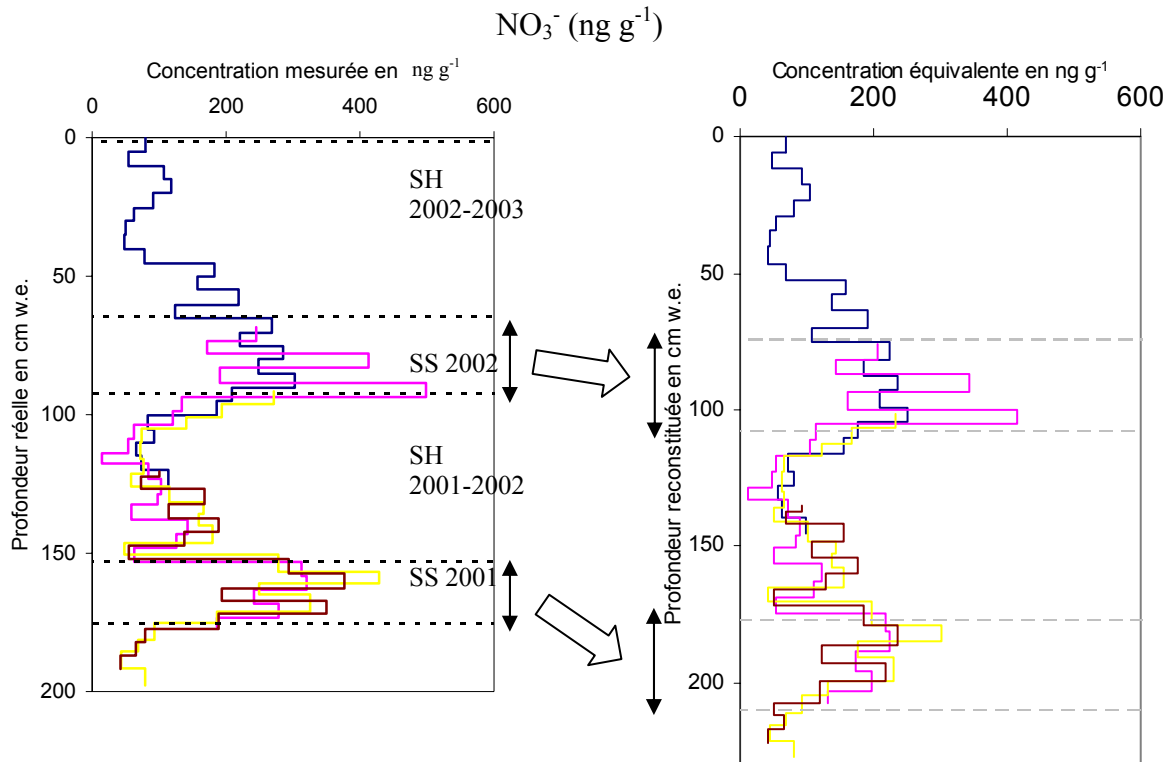
pic de surface lors des missions de mai 2001 et mai-juin 2002 (cf tab. IV.2), la sublimation n'est à l'échelle de la saison quantitativement significative que pour HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ , avec une contribution relative de 25 à 50%. L'effet de la sublimation est en revanche négligeable pour les cations minéraux : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} car les précipitations de saison humide sont très pauvres en ces ions. Le % restant (noté % Excès) représente des apports propres de la saison sèche, par le dépôt sec ou les précipitations plus concentrées de saison sèche.

- Correction de la sublimation sur les profils

Pour mieux se rendre compte de l'effet de la sublimation, nous avons construit les profils chimiques théoriques des puits profonds sans la sublimation. Pour ce calcul, nous avons « décompacté » le signal chimique, c'est-à-dire que nous avons rajouté la neige sublimée, tout en conservant la quantité ionique déposée saison par saison. Cela revient à étirer l'échelle verticale des profondeurs par le rapport accumulation brute/ accumulation nette (= rapport $A_{\text{brute}} / A_{\text{nette}}$) et à comprimer l'échelle horizontale des concentrations par le rapport inverse selon les équations suivantes :

Pour chaque saison, (Eq 3): $Z_{\text{reconstituée}} = Z_{\text{réelle}} \frac{A_{\text{brute}}}{A_{\text{nette}}}$ et (Eq 4): $C_{\text{équivalente}} = C_{\text{mesurée}} \frac{A_{\text{nette}}}{A_{\text{brute}}}$

avec A_{nette} et A_{brute} définis comme précédemment (cf tab. IV.1). Cette construction est présentée pour deux espèces caractéristiques : NO_3^- et NH_4^+ (fig. IV.5). Nous observons que bien que l'amplitude des pics de saison sèche soit diminuée, il reste toujours une saisonnalité dans le signal corrigé. La sublimation n'est donc pas, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, le facteur prédominant de la saisonnalité. Le rapport de saisonnalité corrigé est indiqué pour toutes les espèces dans le tableau IV.3.



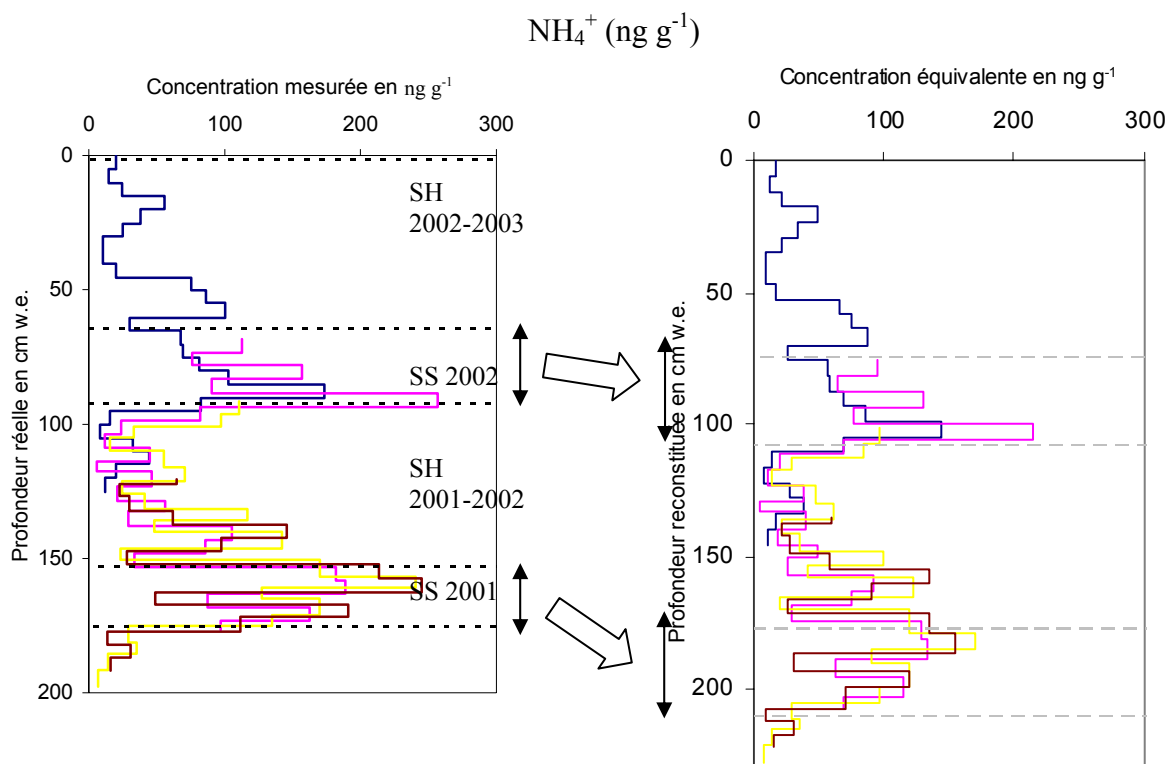


Figure IV.5 : Profils chimiques mesuré et corrigé de la sublimation pour NO_3^- et NH_4^+
 Profondeur réelle= accumulation nette ; Profondeur reconstituée= accumulation brute

Tableau IV.3 : Concentrations saisonnières et rapports de saisonnalité corrigés de la sublimation d'après les mesures des puits profonds

	F^-	Ace	For	MSA	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\text{C}_{\text{hum. corr.}}$ (ng g ⁻¹)	0,3 +/- 0,3	18 +/- 5	60 +/- 28	0,5 +/- 0,6	13 +/- 12	93 +/- 42	102 +/- 108	1,3 +/- 1,1	4,3 +/- 4,8	42 +/- 31	3,0 +/- 2,9	2,0 +/- 1,8	11 +/- 10
$\text{C}_{\text{sec. corr.}}$ (ng g ⁻¹)	1,0 +/- 0,9	21 +/- 9	99 +/- 53	1,4 +/- 0,7	37 +/- 20	209 +/- 67	296 +/- 107	5,6 +/- 3,4	19 +/- 11	103 +/- 42	15 +/- 6	7,7 +/- 3,6	56 +/- 30
R	4,0	1,1	1,7	2,8	2,8	2,2	2,9	4,3	4,4	2,5	5,1	3,9	5,3

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

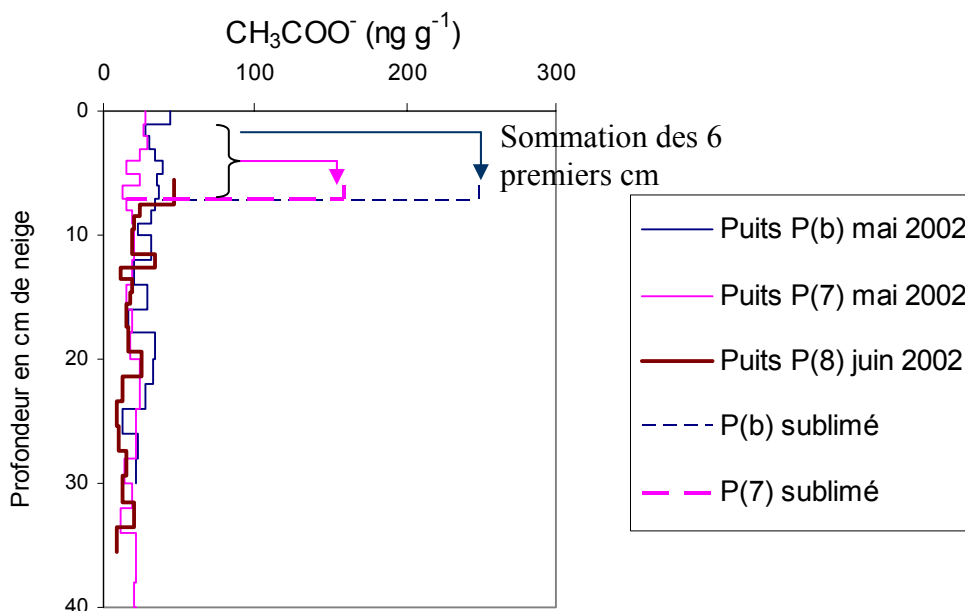
$\text{C}_{\text{hum. corr.}}$ et $\text{C}_{\text{sec. corr.}}$ = concentrations équivalentes corrigées de la sublimation (+/- écart-type) calculées pour les SH et SS des années 2001-2002 et 2002-2003 mélangées

IV.1.2- Les espèces non-conservatives

HF, HCl, HCOOH et HNO_3 sont des acides plus volatiles que d'autres (H_2SO_4 en particulier) et peuvent migrer dessus ou dessous ou s'adsorber sur des poussières ou des cendres (*De Angelis and Legrand, 1994*). D'autres espèces peuvent être dégradées ou photolysées. Dans une carotte de glace, les espèces non-conservatives doivent être interprétées avec prudence.

- Mise en évidence de phénomènes de pertes d'espèces chimiques sur l'Illimani

- Au cours des missions : Les suivis de neige de surface ont permis d'observer des pertes de certaines espèces. En mai 2001, la concentration en surface de CH_3COO^- a diminué au cours des 3 jours de prélèvement (cf fig. III.3.3). Malgré des barres d'erreur importantes, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- et CH_3SO_3^- ont également montré une évolution inférieure à celle théoriquement prévue par la sublimation, et ont par conséquent été classés dans la catégorie (2) des espèces non conservatives (cf fig. IV.2). En février 2002, il n'a pas été possible de détecter une évolution à court terme des précipitations fraîches à cause de la durée trop brève du suivi et des imprécisions de prélèvements. En revanche, le ré-échantillonnage de ces couches dans les puits profonds ultérieurs (cf fig. D.5) n'a pas permis de retrouver les fortes concentrations de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et de CH_3COO^- , suggérant une perte tardive de ces espèces. En juin 2002, un mois de saison sèche a fait disparaître 6 cm de neige par rapport à la surface de mai 2002. Les « pics théoriques de sublimation » (notés P(b) sublimé et P(7) sublimé sur fig. D.9) ont été inférieurs aux pics mesurés (Puits P(8) juin 2002) nettement pour CH_3COO^- , et de façon plus modérée pour CH_3SO_3^- et NO_3^- , ce qui signifie une perte possible de ces espèces.



Extrait de l'annexe D (fig. D.9 : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002, ici représenté pour CH_3COO^-)

Puits P(b) mai 2002= Puits de 30 cm du 16 mai sur le site secondaire ; Puits P(7) mai 2002= Puits de 50 cm du 16 mai sur le site principal ; Puits P(8) juin 2002= Puits de 30 cm du 14 juin sur le site principal.

P(b) sublimé= « pic de sublimation de surface » obtenu en sommant les quantités ioniques déposées dans les 6 premiers cm du puits P(b) ; P(7) sublimé= idem à partir de P(7).

- Dans les puits profonds : Les couches de SS 2001 et TR 2001 ont été échantillonnées 3 fois en entier dans les puits profonds: en février 2002, mai 2002 et octobre 2002 (cf paragraphe III.2). Nous avons évalué la conservation des quantités ioniques déposées entre chaque date (cf tab. III.2.4) par les rapports des quantités déposées à leur valeur « initiale » du 1^{er} prélèvement (fig. IV.6). Ce rapport est donc par définition de 1 pour les couches prélevées

en février 2002. Ensuite, pour les mêmes couches re-prélevées en mai 2002 et octobre 2002, un rapport inférieur à 1 signifie que nous avons trouvé plus de quantité ionique que la 1^{ère} fois, respectivement moins pour un rapport inférieur à 1. Les barres d'erreur sont calculées à partir de la variabilité spatiale moyenne de mai 2001 et mai 2002 (cf tab. III3.4 et III3.9).

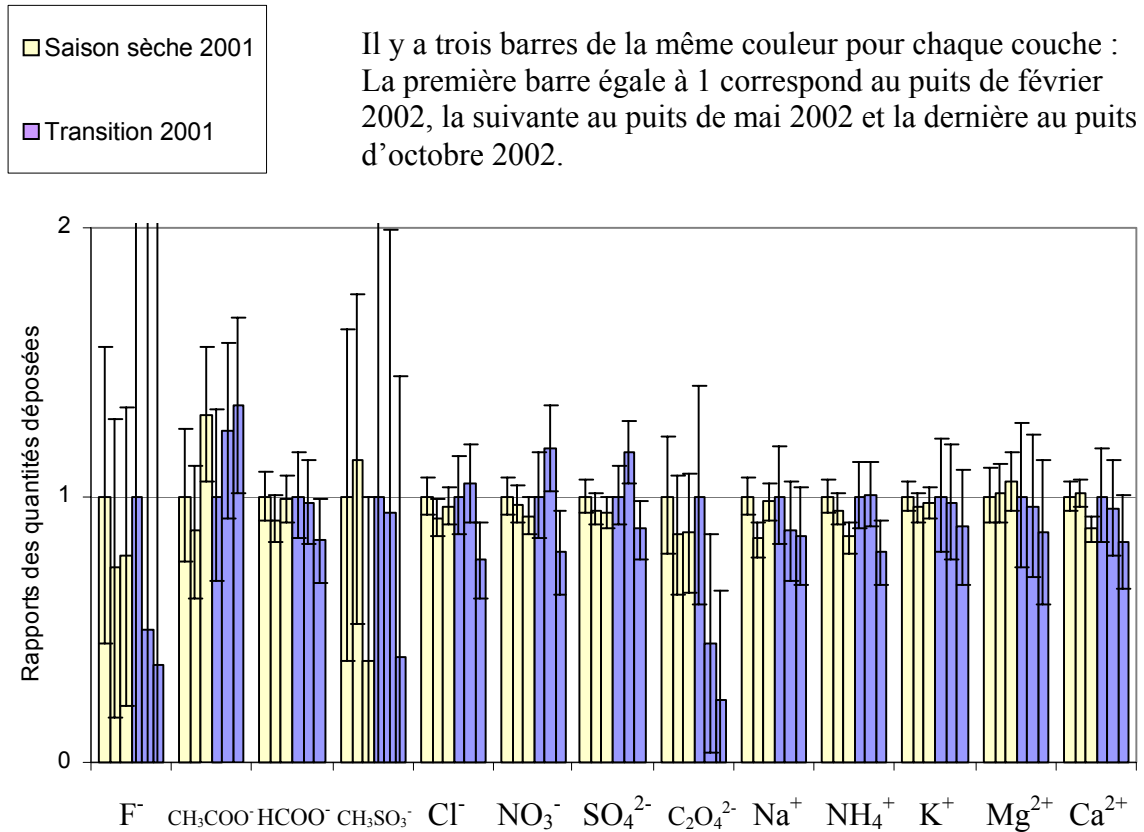


Figure IV.6 : Conservation des quantités ioniques déposées en 2001-2002 de février 2002 à octobre 2002

On constate que les couches de SS2001 et TR2001, échantillonnées 3 fois, présentent des rapports de quantités déposées très proches de 1 avec des barres d'erreur acceptables, pour la plupart des ions : HCOO^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , ce qui marque un comportement conservatif. Les écarts observés rendent compte de la variabilité spatiale naturelle et de l'imprécision de la méthode. Par contre, les rapports sont largement inférieurs à 1 pour F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3SO_3^- . Des phénomènes de volatilisation, de mobilité à l'état gazeux ou de dégradation ont pu appauvrir le névé en ces espèces. Les rapports sont plutôt supérieurs à 1 pour CH_3COO^- , une hypothèse est que cet ion a été amené à partir par des couches inférieures ou supérieures. Cependant, les barres d'erreur importantes pour ces ions ne nous permettent pas de donner des conclusions définitives sur ces comportements suspects.

- Discussion

Nous récapitulons les espèces possiblement sujettes à des phénomènes de pertes chimiques sur l'Ililmani et les comparons à celles sur d'autres sites (tab. IV.4).

Tableau IV.4 : Espèces non conservatives sur l'Illimani et ailleurs

Illimani	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mai 2001	?			?									
Fév. 2002													
Juin 2002				?		?							
Fig. IV.6	?	?		?				?					
(2)													
(3)													
(4)		?	?										
(5)													
(6)													
(7)													

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

(2) *Ginot et al., 2001* : Cerro Tapado, Andes

(3) *Wagnon et al., 1999a* : Vostok, Antarctique

(4) *Legrand et al., 1996b* : synthèse

(5) *Wolff, 1996* : synthèse

(6) *Weller et al., 2003* : Dome C, Antarctique

(7) *De Angelis and Legrand, 1995* : Antarctique et Groenland

Cases grises= lorsque le phénomène de perte d'une espèce a été observé (? lorsque les barres d'erreur sont importantes)

Le comportement de F⁻ sur l'Illimani est étrange. Pendant les 3 jours secs de mai 2001 où la neige était encore une neige de saison humide (cf tab. III.3.2), il semble s'être volatilisé. En juin 2002, après un mois d'exposition à la surface, il n'a pas montré de tendance à la volatilisation. Au contraire on l'a même mesuré à des concentrations plus fortes que ce qu'on attendait (cf fig. D.9). Au Cerro Tapado, le même comportement avec des très fortes augmentations de concentrations avait été interprété comme un dépôt sec, sous forme de CaF₂ (*Ginot et al., 2001*). Cependant, sur notre site, une autre hypothèse est possible. En juin 2002, des cations minéraux se sont largement déposés par dépôt sec. Ca²⁺ très concentré dans le premier centimètre (cf fig. D.8) a pu fixer certains gaz mobiles, comme par exemple HF provenant de couches plus profondes et en train de migrer. Dans ce cas, l'information n'a pas été complètement perdue mais juste relocalisée. F⁻ peut donc rester un bon marqueur à l'échelle annuelle et même de l'événement. Plus profond dans la carotte de glace, une expulsion de F⁻ des couches très acides correspondant aux grandes éruptions volcaniques a été mis en évidence et illustre un autre phénomène post-dépôt (*De Angelis et al., 2003*).

CH₃COO⁻ a subi des pertes importantes (*De Angelis and Legrand, 1995*), dans tous les prélèvements de surface. Sur l'Illimani, c'est la seule espèce où les barres d'erreur sont largement inférieures aux évolutions observées et son comportement volatile est incontestable. Il semble aussi diffuser dans le névé : ses profils chimiques dans les puits profonds sur l'Illimani sont complètement lissés (cf fig. C.2). Cependant, il est à noter qu'une saisonnalité est visible dans le signal de la carotte de glace (*M. De Angelis, communication personnelle*).

CH₃SO₃⁻ et C₂O₄²⁻ ont toujours été classés dans cette catégorie à la limite. Leurs incertitudes de mesure sont importantes. Nous rappelons que l'ion CH₃SO₃⁻ a des interférences analytique avec l'ion pyruvate, ce qui peut fausser sa mesure. La perte de C₂O₄²⁻

est nette en SH 2001-2002, par comparaison des profils chimiques, non seulement pour les précipitations fraîches de février 2002 (cf fig. D.5) mais aussi bien pour des couches déjà bien enfouies (cf fig. C.8). Peu d'autres sites ont montré ce caractère.

HNO_3 est fréquemment évoqué comme une espèce remobilisable (*Legrand and De Angelis, 1995*). Sur l'Illimani, il est apparu conservatif en mai 2001 et février 2002, mais s'est possiblement échappé en juin 2002 où la même surface a été exposée pendant un mois entier.

Pour le cas de Cl^- , lorsque qu'il est sous forme de HCl comme en Antarctique central, il peut alors se trouver dans la catégorie des espèces volatiles (*De Angelis and Legrand, 1995 ; Wagnon et al., 1999a ; Legrand et al., 1996b*). Cependant, HCl ne part ni toujours, ni partout. Sous forme de NaCl , le chlore peut se classer dans la catégorie des espèces conservatives (*Ginot et al., soumis*). Sur l'Illimani, les étendues désertiques des Salars du Sud de l'Altiplano sont une source locale de poussières (*Correia et al., 2003a*) pour le dépôt sec.

IV.1.3- Le vent

Le vent est un facteur connu d'altération du signal chimique, il transporte la neige par saltation et/ou suspension (*Pomeroy and Jones, 1996*). La question qu'on se pose est : une journée de vent violent peut-elle faire disparaître un signal chimique global qui a pu mettre plusieurs semaines ou plusieurs mois à se former ?

- Mise en évidence et discussion des effets du vent sur l'Illimani

Le vent a été mesuré par la SAMA en mai 2001 et mai-juin-2002 et ses effets ont pu être observés dans la neige de surface sur l'Illimani.

- Pendant la mission de février 2002, typique de la saison humide, l'accumulation a été régulière avec du vent faible à modéré. Le signal chimique a été progressivement enfoui et correctement archivé.

- C'est en saison sèche que le vent est le plus fort (*Wagnon et al., 2003*). Pendant les missions de début de saison sèche, en mai 2001 et mai 2002, des épisodes de vent fort de vitesse $u > 10 \text{ m s}^{-1}$ ont soufflé respectivement 12 cm (cf fig. III.3.1) et entre 0,5 et 5 cm de neige (cf fig. III.3.6). L'érosion éolienne s'est arrêtée sur une couche de glace en mai 2001 et a concerné une couche de précipitations fraîches encore non consolidées en mai 2002. L'état et la densité de la neige affleurante paraissent donc être des facteurs importants conditionnant l'érodibilité de la couche de surface. Pour ces deux événements, les conséquences du vent ont néanmoins été minimales à l'échelle du signal saisonnier car la neige était encore peu concentrée. Un autre effet du vent est de créer de la variabilité spatiale, à la fois dans l'accumulation et la répartition des espèces chimiques. En mai 2002, les profils des puits peu profonds ont montré une variabilité spatiale supérieure à celle de mai 2001 (cf tab. III.3.4 et II.3.8). La signature chimique des sastrugis et de la neige transportée n'a pas été explorée.

- En milieu de saison sèche, les concentrations de surface sont plus élevées à cause du dépôt sec et de la sublimation qui se sont déjà produits depuis quelques mois, il y a donc beaucoup plus d'information dans cette couche. Plus longtemps cette couche sera restée en surface, plus l'information sera concentrée, et plus elle aura aussi de chances d'avoir été érodée. Cependant, la densité de la neige aura augmenté aussi. En juin 2002, une fine croûte durcie en surface a suffi à protéger de l'érosion éolienne. En juillet 2003, nous avons observé dans les profils de concentrations chimiques, un pic de surface très étroit et de plus faible amplitude

qu'en juin 2002 (cf fig. D.10). Cependant, avec 75 jours secs depuis le 12 avril 2003 (cf tab. B.3), ce début de SS 2003 a été le plus sec des 3 années de l'étude (cf fig. III.5). On aurait donc pu s'attendre au moins à un dépôt sec conséquent de cations minéraux (en particulier Ca^{2+}). Or les quantités déposées sont plus faibles qu'en juin de l'année précédente. Il peut s'agir d'une variabilité naturelle dans l'apport de ces ions ou bien d'une perte d'information par le vent. La neige de fin de saison humide a peut-être été soufflée au cours du début de SS 2003. Pendant ce temps, la sublimation et le dépôt sec ont sans doute agi. Cependant, les très fortes concentrations de surface induites par ces phénomènes n'ont pas été recouvertes par des précipitations fraîches et sont donc restées fragiles. Plus le temps d'exposition à la surface est important, plus l'information est concentrée et plus le risque d'érosion par le vent est important.

- En fin de saison sèche, une croûte de glace protège en général la surface de l'érosion, bien qu'elle n'ait pas été observée en octobre 2002. Les mécanismes de métamorphisme de la neige formant cette croûte ne sont pas bien compris. Pendant la période de transition vers la nouvelle saison humide, les précipitations redeviennent régulières, le signal se retrouve rapidement enfoui et est moins soumis aux aléas du vent.

- Correction éventuelle

Lorsque le vent est très fort pendant une année, une partie de l'information peut être perdue. Si on peut corriger les concentrations de l'effet de la sublimation, on ne peut pas connaître a priori la composition chimique de la neige qui a été balayée. Il faut savoir reconnaître ces enregistrements perturbés par le vent pour en tenir compte dans l'interprétation. Nous proposons ici une approche permettant de les identifier, en reportant la quantité déposée de Ca^{2+} en fonction de l'épaisseur de la couche saisonnière (fig. IV.7).

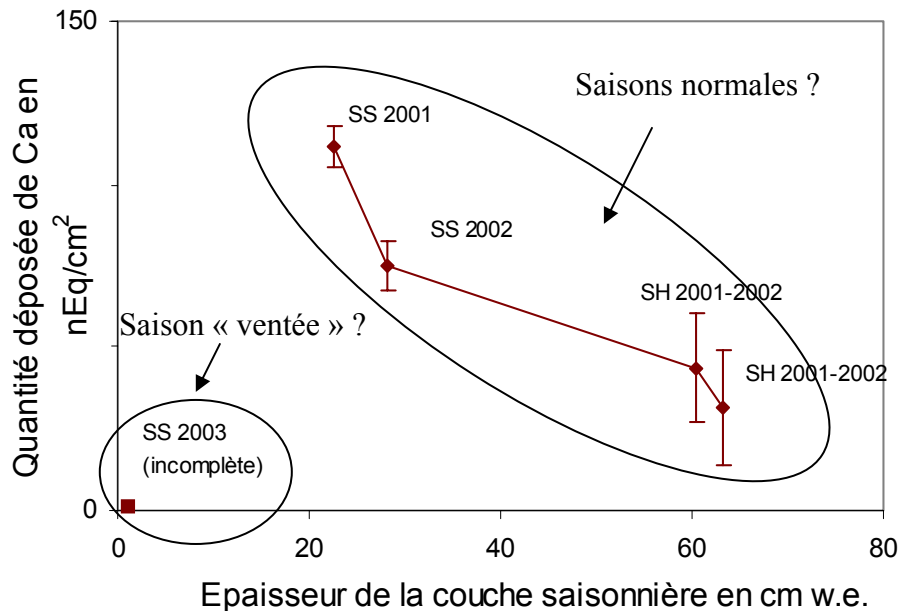


Figure IV.7 : Méthode d'identification des saisons perturbées par le vent

Sur ce type de graphique, les saisons « ventées » vont apparaître décalées par rapport aux saisons « normales » (par exemple, le début de SS 2003 : peu d'accumulation mais peu de Ca^{2+} déposé). Cette méthode ne repose sur l'instant que sur 4 points de mesure, la saison

sèche 2003 n'étant pas complète au moment de son échantillonnage. Nous manquons pour l'instant de données pour compléter ce graphique, à commencer par la SS 2003 en entier. Dans la carotte de glace (*De Angelis et al., en préparation*), on peut de même soupçonner une perte partielle de la couche annuelle par érosion éolienne pour des années présentant des pics de Ca^{2+} de saisons sèches étroites (donc saison très sèche) et peu élevées (mais peu de dépôt sec) à coté de pics larges et de forte amplitude les années précédentes ou suivantes (fig. IV.8). Cependant, rien ne permet non plus de poser l'hypothèse que le flux de dépôt sec soit constant d'une année à l'autre.

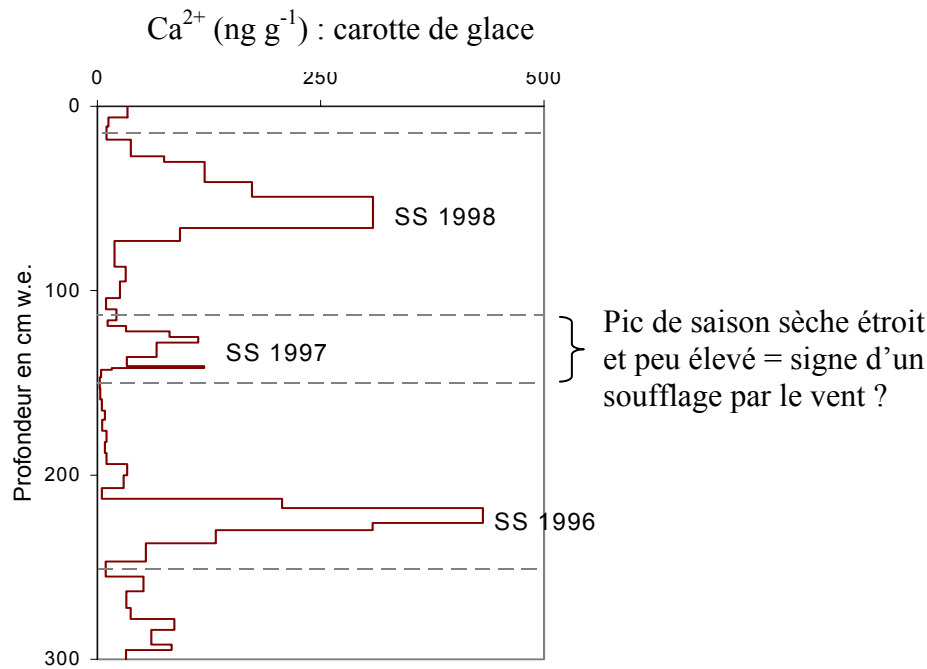


Figure IV.8 : Profil chimique d'une année hypothétiquement ventée dans la carotte de glace (*De Angelis et al., 2003*)

IV.1.4- Bilan sur les phénomènes post-dépôt

Notre étude des phénomènes post-dépôt s'est limitée à ceux de la surface. Ils se manifestent surtout en saison sèche. Nous avons pu en déterminer les caractéristiques principales (tab. IV.5). La compréhension de ces phénomènes post-dépôt nécessiterait une étude de ses mécanismes. La mobilité des espèces chimiques est liée avec les cycles d'évaporation- condensation dans le manteau neigeux. Sur le terrain, des observations microscopiques des cristaux pendant leur métamorphisme, des mesures de gaz dans le névé sont réalisables. La position des ions par rapport au cristal, aux joints de grains ou au cœur du cristal (*Wolff, 1996*), doit être précisée car elle joue un rôle important par rapport à leurs modifications post-dépôt. L'effet d'érosion par le vent doit être calibré en fonction de sa vitesse, de la densité de la neige et de la géographie du site: s'agit-il seulement de perte d'information fine ou de grosses couches peuvent-elles être soufflées ?

Tableau IV.5 : Caractéristiques des phénomènes post-dépôt sur l'Ilhimani

	Quand ? Combien ?	Effet sur la chimie ?	Facteurs limitants ?
Sublima- -tion	- Saison sèche : de 0,7 à 1,2 mm w.e. / jour mais discontinue	- Création d'un pic de surface pour les espèces conservatives - Effet limité par rapport à la saisonnalité du signal	- Précipitations de saison sèche
Volatili- -sation, Diffusion	- En toutes saisons : difficile à estimer	- Pertes de HCH_3COO et possiblement de HF , HCH_3SO_3 , HNO_3 et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- Possibilité de fixation sur Ca^{2+} - Forte accumulation
Vent	- En saison sèche : $0 < \text{vitesse} < 20 \text{ m s}^{-1}$	- Erosion et re-dépôt du signal - Variabilité spatiale	- Présence d'une croûte de glace en surface - Enfouissement rapide

IV.2- Le dépôt des espèces chimiques sur le glacier

IV.2.1- Saisonnalité des dépôts chimiques

Pour comprendre le dépôt des espèces chimiques sur le glacier, nous étudions en préliminaire la répartition saisonnière des ions. Nous avons représenté les quantités ioniques déposées par saison pour chaque ion sous forme de camemberts (fig. IV.9). Nous avons choisi 2001-2002 comme année de référence car elle a été échantillonnée à plusieurs reprises tandis que 2002-2003 n'a été échantillonnée en entier que dans le puits de juillet 2003.

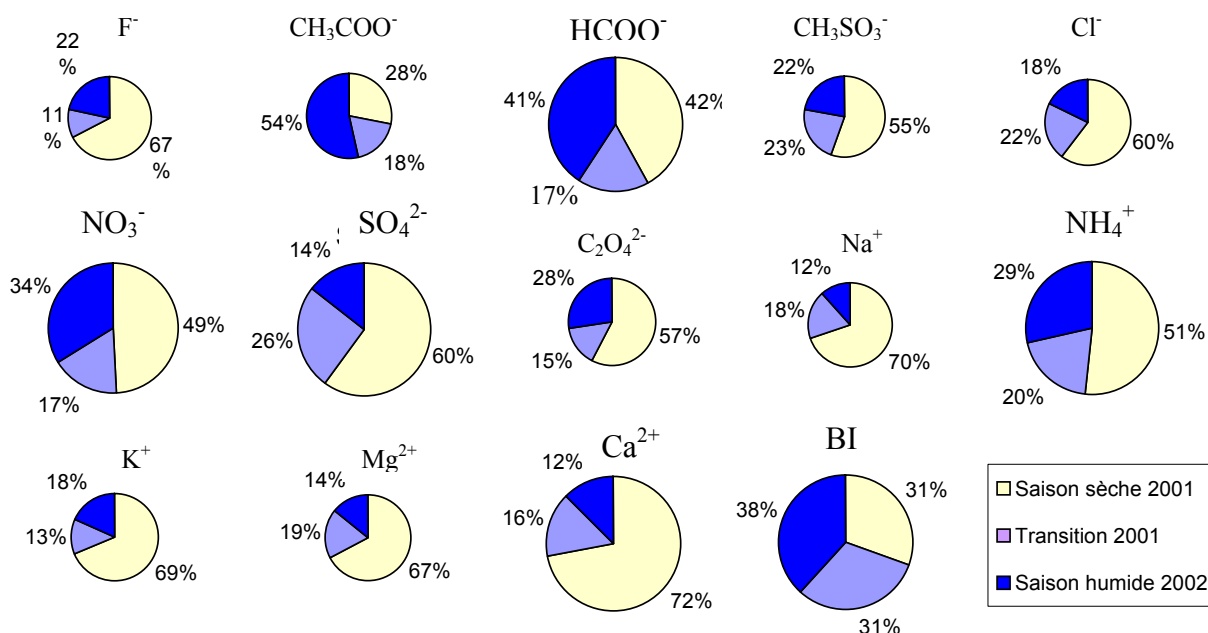


Fig. IV.9 : Pourcentages saisonniers des différents ions en 2001-2002 dans les puits profonds. Les camemberts les plus gros représentent les espèces majoritaires, BI= Bilan Ionique

Nous pouvons ainsi voir les ions présentant la saisonnalité la plus marquée. Ainsi pour Ca^{2+} , la SS contribue à 72 % dans le bilan annuel de 2001-2002 et la SH à 28 % (dont 16 % pendant la transition). F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ et Mg^{2+} présentent une répartition des bilans saisonniers similaire à Ca^{2+} , ce sont aussi de très bons marqueurs de la saisonnalité. Le bilan est plus équilibré pour HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ , où la SH 2001-2002 procure la moitié de la quantité totale déposée. Pour CH_3COO^- , le bilan ionique est excédentaire du côté de la SH. La répartition de cet ion dans le manteau neigeux semble plutôt être le résultat de phénomènes post-dépôt (cf paragraphe IV.1.2). Pour le bilan ionique, c'est en SH que l'acidité équivalente est la plus forte. La neutralisation par les poussières est très importante en SS.

La saisonnalité des sources est complexe et sera discutée au chapitre IV.3. L'alternance saison humide / saison sèche induit une saisonnalité du mode de dépôt. En saison humide, la majorité des espèces qui se déposent est incorporée dans les précipitations alors que le dépôt sec est très efficace en saison sèche. Les deux modes de dépôt peuvent coexister et concerner les mêmes espèces. Nous allons maintenant voir dans le détail si l'on peut attribuer tel ou tel pic d'une espèce dans le signal chimique à un événement particulier de précipitations ou de jours secs.

IV.2.2- Régime des précipitations et signal chimique

Au cours des trois années de l'étude, les précipitations et les jours secs n'ont pas eu la même séquence au sein des saisons. On s'interroge comment le signal chimique a enregistré cette variabilité.

- Construction d'un « profil de régime de précipitations » sur l'Illimani

Nous avons utilisé les précipitations journalières à Plataforma Zongo : les données corrigées du pluviomètre de la COBEE de novembre 2000 à novembre 2001 et les données du pluviomètre Géonor de novembre 2001 à juillet 2003 pour construire sur l'Illimani, un « profil de régime de précipitations ». Il s'agit de représenter simplement la fréquence et la quantité des précipitations et des jours secs sur un profil vertical, gradué en profondeur. Nous avons procédé en 3 étapes (fig. IV.10, IV.11 et IV.12) :

- (i) : D'abord, nous comparons pour la période de temps, le cumul des précipitations à Plataforma Zongo et les accumulations brutes calculées sur l'Illimani. Pendant que le Géonor enregistrerait un cumul de précipitations de 210 cm à Plataforma Zongo de novembre 2001 à juillet 2003, l'accumulation brute moyenne calculée sur l'Illimani pour la même période (cf tab. IV.1) était de 178,3 cm w.e. Nous en déduisons saison par saison, les facteurs de correction des épaisseurs permettant de passer d'un profil à l'autre (fig. IV.10). Il faut ainsi multiplier les épaisseurs des couches par 0,8 en SH 2002-2003, par 1,1 en SS 2002 et par 0,8 en SH 2001-2002 pour passer des précipitations à Plataforma Zongo aux accumulations brutes sur l'Illimani.
- (ii) : Ensuite, sur le cumul des précipitations de Plataforma Zongo, nous indiquons les événements de jours secs consécutifs (pour des précipitations inférieures à 0,5 mm) à la profondeur cumulée à laquelle ils se sont produits (fig. IV.11). Nous sommes ensuite, pour chaque cm de précipitations, le nombre total de jours secs, ce qui nous donne la « densité de jours secs » (voir légende sur fig. IV.11). Nous appelons ce graphique le « profil du régime de précipitation » car il permet de visualiser la quantité et la répartition des précipitations au

cours des années de l'étude. Les limites des mois sont plus espacées en saison humide en raison de l'accumulation plus forte. Au cours des saisons sèches, l'amplitude et la position des pics de densité de jours secs renseignent sur la séquence des précipitations. Le même travail a été fait avec les données corrigées du pluviomètre de la COBEE de novembre 2000 à novembre 2001 (nous n'avons pas détaillé le cumul des précipitations et le découpage des mois pour ces données, seule la « densité de jours secs » est représentée sur fig. IV.11).

- (iii) : Enfin, ce profil ayant été obtenu à partir des données pluviométriques de Plataforma Zongo, il nous faut le ramener sur l'Illimani. Ceci se fait en 2 étapes : transposition des épaisseurs sur l'Illimani en appliquant les facteurs de correction saisonniers (cf étape (i) : fig. IV.10) puis soustraction de la sublimation. Pour tenir compte de la sublimation sur l'Illimani, on retire $S_{\text{moyen}} = 0,95$ mm w.e. pour chaque jour sec. La construction de ce profil équivalent (fig. IV.12) se fait à partir du bas, en ajoutant au fur et à mesure les précipitations transposées sur l'Illimani, en indiquant les jours secs et en faisant disparaître 0,95 mm w.e. de neige par sublimation pour chaque jour sec. On retrouve ainsi les profondeurs qui correspondent à l'accumulation nette sur l'Illimani (on avait en effet calculé l'accumulation brute en ajoutant l'épaisseur de neige sublimée calculée à partir du nombre de jours secs : cf tab. IV.1).

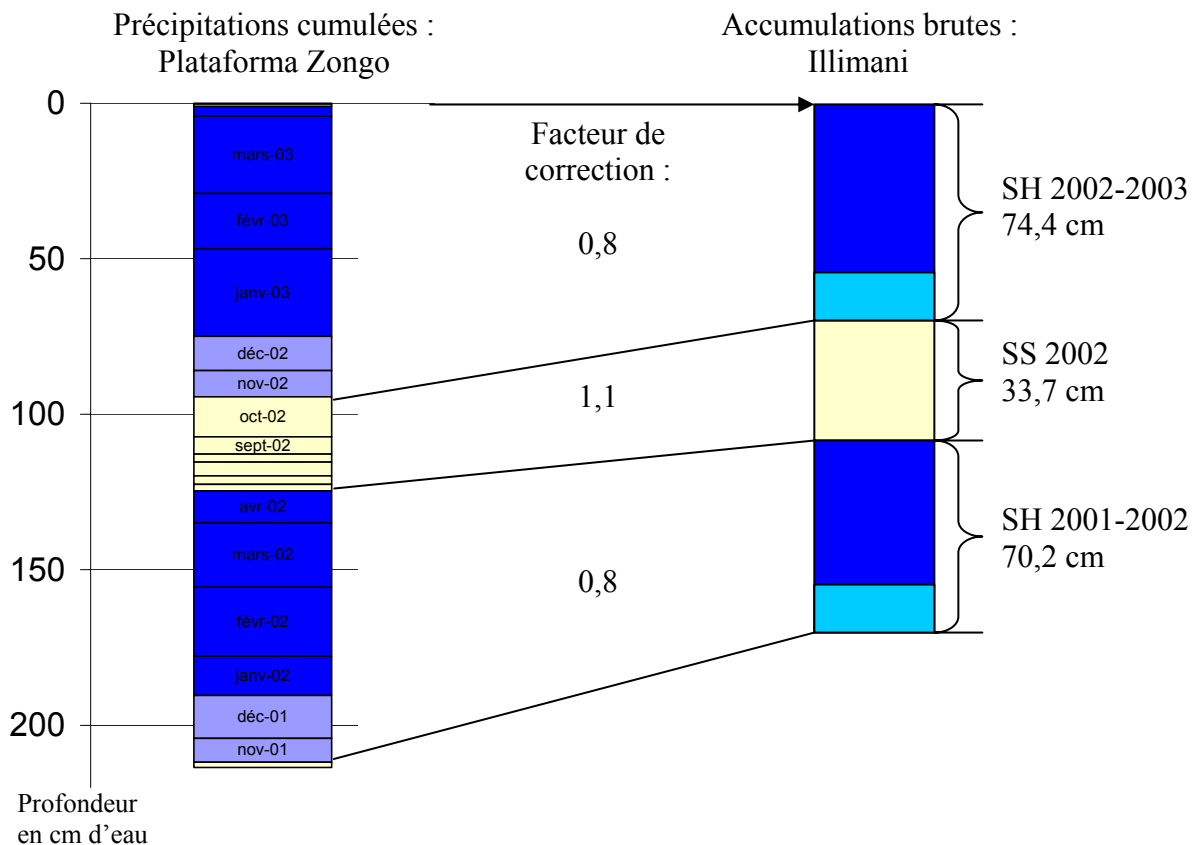


Figure IV.10 : Transposition des précipitations de Plataforma Zongo aux accumulations brutes sur l'Illimani : SS= Saison Humide, SS= Saison Sèche, Cumuls des précipitations à Plataforma= Données du pluviomètre Géonor de nov.01 à juil.03 Accumulations brutes sur l'Illimani= Obtenues d'après les puits profonds et les calculs sur la neige sublimée (cf tab. IV.1)

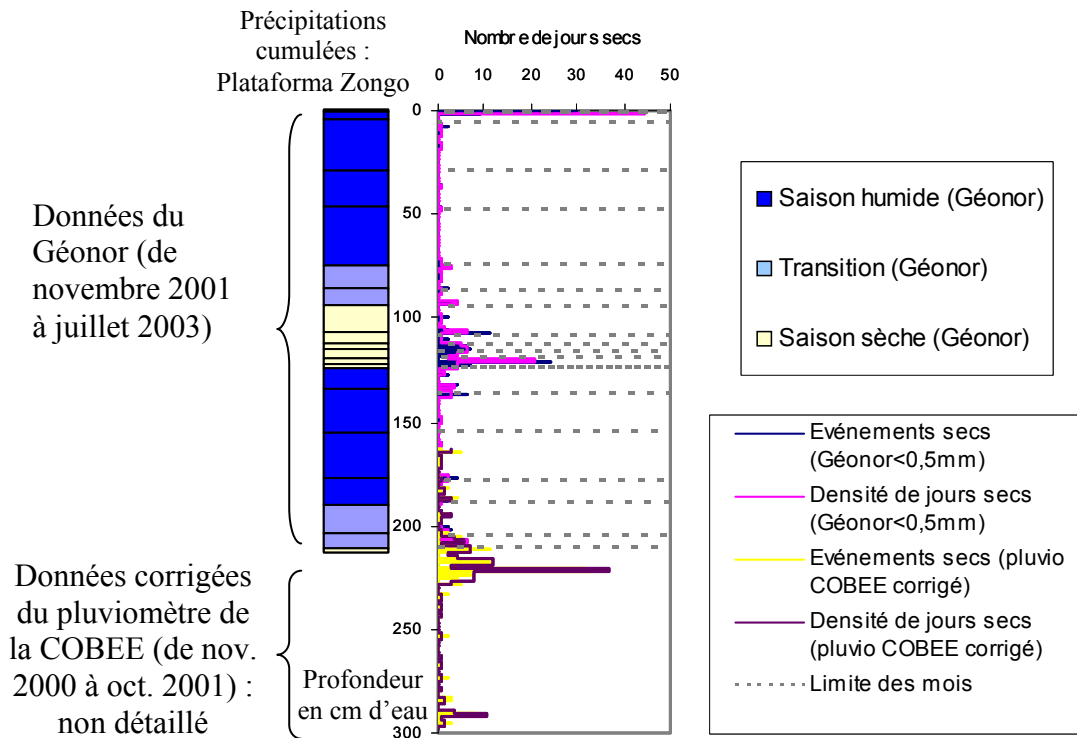


Figure IV.11 : « Profil du régime des précipitations » des années 2000-2003 à Plataforma Zongo

Événements secs= Position des jours secs ; Densité de jours secs= Nombre de jours secs par cm w.e. du profil

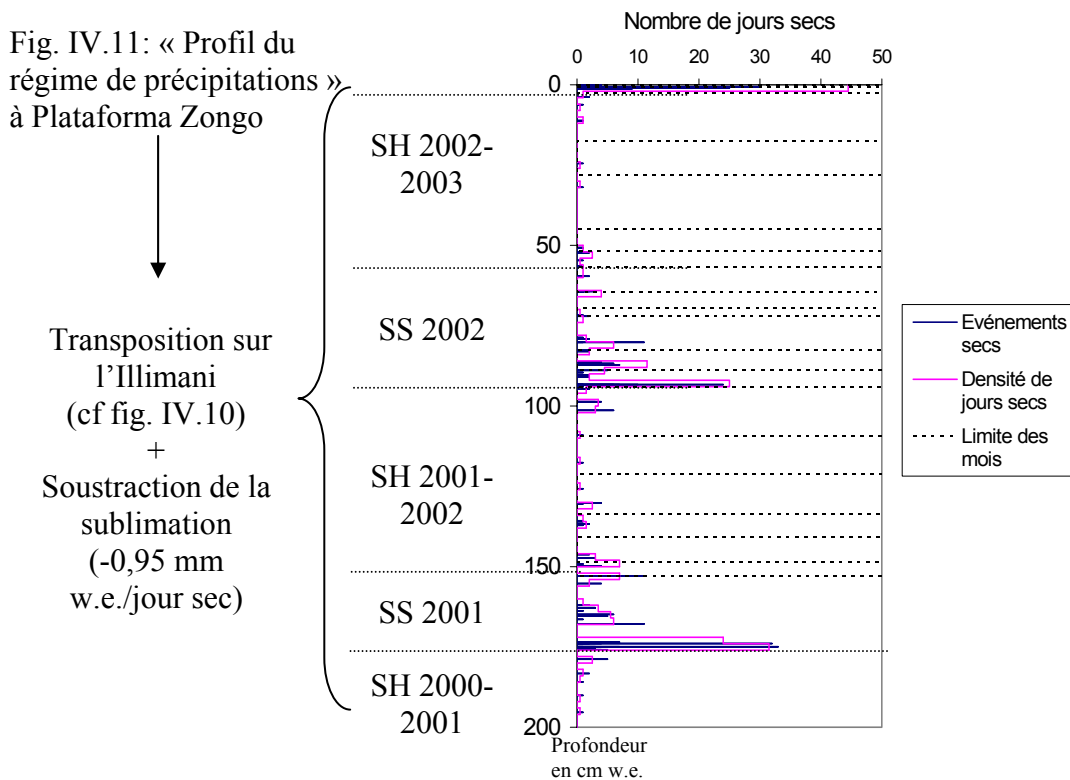


Figure IV.12 : « Profil du régime de précipitation » équivalent dans la neige de l'Illimani

- Comparaison du « profil du régime de précipitation » équivalent avec les profils de concentrations le long des puits profonds

L'avantage de cette construction est de pouvoir positionner au moins grossièrement dans la neige, les événements de précipitation importants ainsi que les longues périodes sèches. Au début des deux saisons sèches complètes 2001 et 2002, on observe une forte fréquence de jours secs qui décroît jusqu'à la transition vers la saison humide. La saison sèche 2001 comprend 3 phases (déjà visibles sur le diagramme des précipitations, cf fig. III1.2), la saison sèche 2002 est interrompue en juillet par de fortes précipitations (cf fig. III1.3), ce qui se traduit par une faible densité de jours secs. Il est très intéressant de se rappeler que la plupart des profils chimiques (cf fig. C.1 à C.13) reproduisent un motif similaire au profil du régime de précipitation équivalent. En particulier les pics observés en saison sèche pour Ca^{2+} (numérotés de p1' à p3' sur fig. III2.2) correspondent en position aux pics de densité de jours secs. Il semblerait donc possible de simuler le profil chimique de certaines espèces uniquement à partir des données météorologiques (une simulation sera faite au paragraphe IV.2.3). Nous présentons ici la comparaison du « profil du régime de précipitations » équivalent avec le profil lissé de SO_4^{2-} (fig. IV.13).

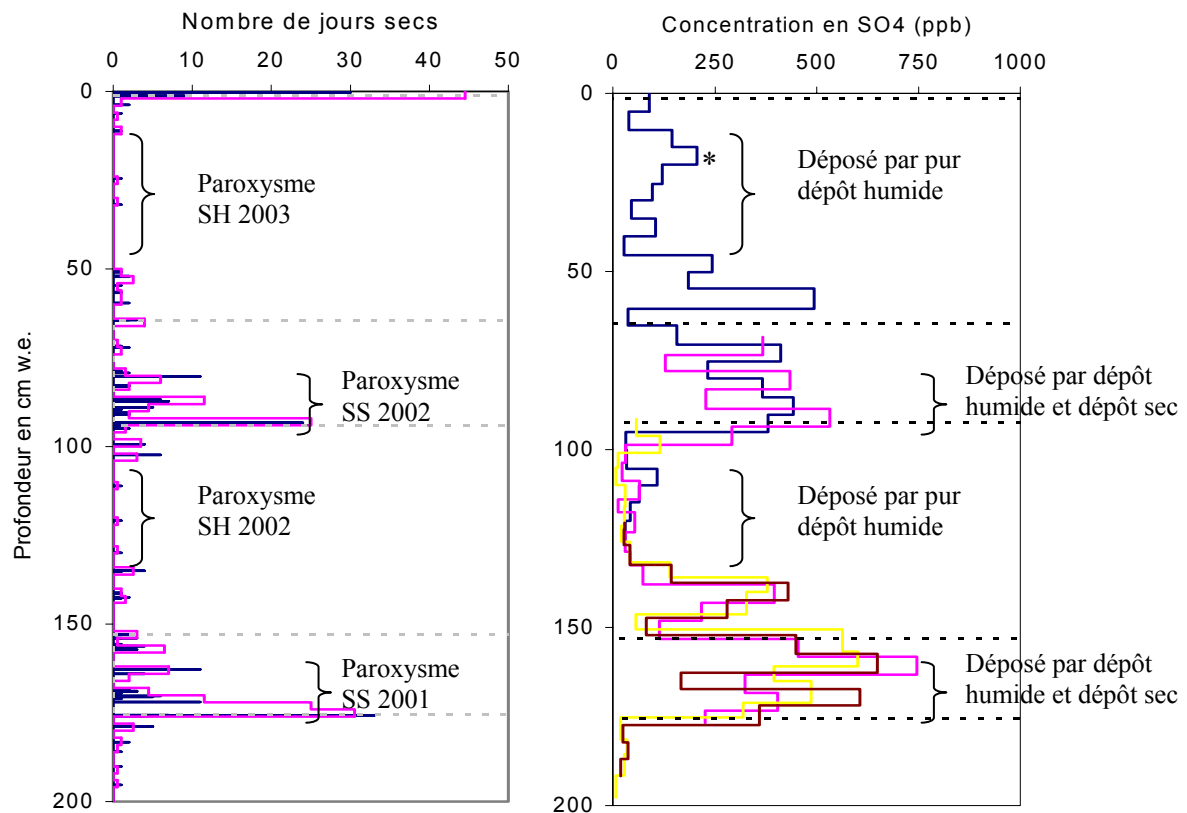


Figure IV.13 : Confrontation du « profil du régime de précipitations » équivalent sur l'illimani avec les profils chimiques lissés de SO_4^{2-}

Couleurs correspondant aux différents puits : février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003, SH= Saison Humide, SS= Saison Sèche

* Fortes concentrations en SO_4^{2-} pendant le paroxysme de SH 2003

La saisonnalité des précipitations se traduit par une saisonnalité des types de dépôt. Nous fixons le paroxysme des saisons humides au moment où les précipitations sont continues et le paroxysme des saisons sèches au moment où les jours secs sont les plus nombreux et rapprochés.

- Pendant les deux paroxysmes de SH, il ne fait aucun doute que ce sont les précipitations qui déposent le sulfate. Cet apport est variable d'une année sur l'autre avec des concentrations plus fortes en SH 2003 qu'en SH 2002 (« anomalie » notée * sur fig. IV.13 et retrouvée sur fig. IV.15 et IV.16).

- Pendant les deux paroxysmes de SS, les pics de densité de jours secs coïncident avec des pics de concentration de SO_4^{2-} , ce qui laisse supposer qu'une partie de l'apport de cet ion s'est effectué alors par dépôt sec. Cependant, si on n'avait que du dépôt sec, on aurait des couches très fines et pas d'équivalent en eau. Il se produit donc aussi un dépôt humide en saison sèche. Nous allons maintenant détailler les différents types de dépôt mis en évidence.

IV.2.3- Le dépôt humide

- Rappel des prélèvements de précipitations fraîches

Peu de précipitations de neige fraîche ont pu être échantillonnées : 5 événements en février 2002 en pleine SH (cf tab. III.3.7) et une couche totale en mai 2002 en début de SS (cf tab. III.3.9). Ces précipitations ne sont pas forcément représentatives de leur saison. Les précipitations de février 2002 ont montré une variabilité importante pour HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ . La précipitation du 6-7 mai 2002 a enregistré un fort enrichissement en HCOO^- et NH_4^+ , elle s'est produite pendant des conditions de brouillard givrant assez atypiques. La comparaison de leur composition chimique globale montre des concentrations totales 4 fois plus fortes en mai 2002 qu'en février 2002 (fig. IV.14).

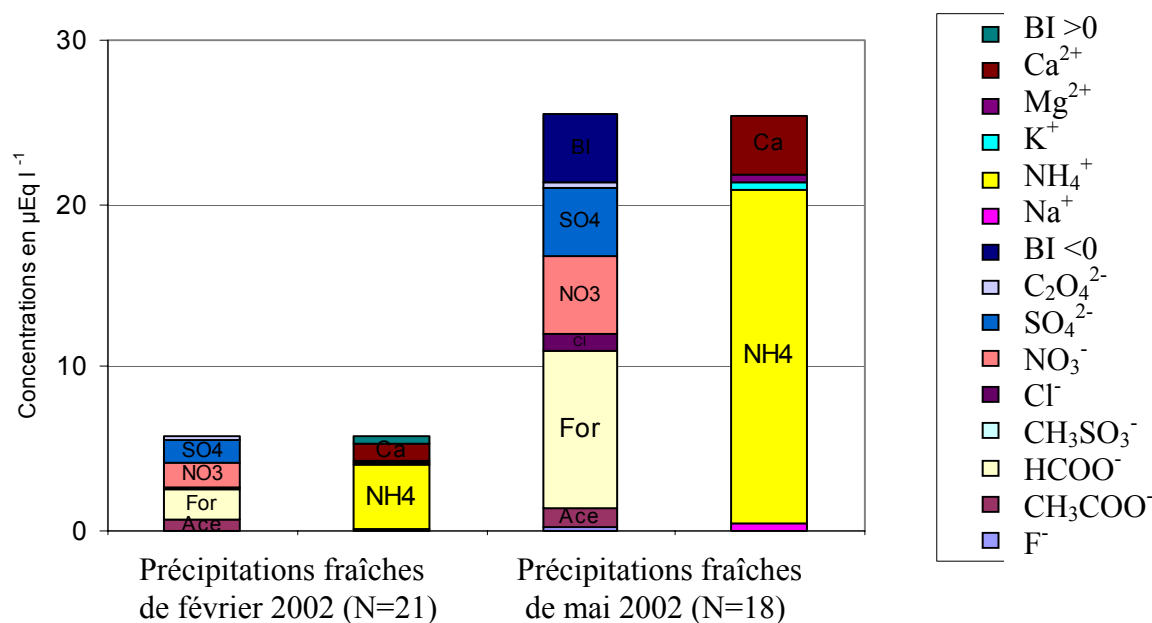


Figure IV.14 : Composition chimique des précipitations fraîches échantillonnées

- Précipitations de saison humide

Les précipitations se produisent préférentiellement en saison humide. Dans le but de caractériser la composition chimique du dépôt humide, nous nous sommes intéressés à la neige déposée pendant le paroxysme de saison humide (fig. IV.15).

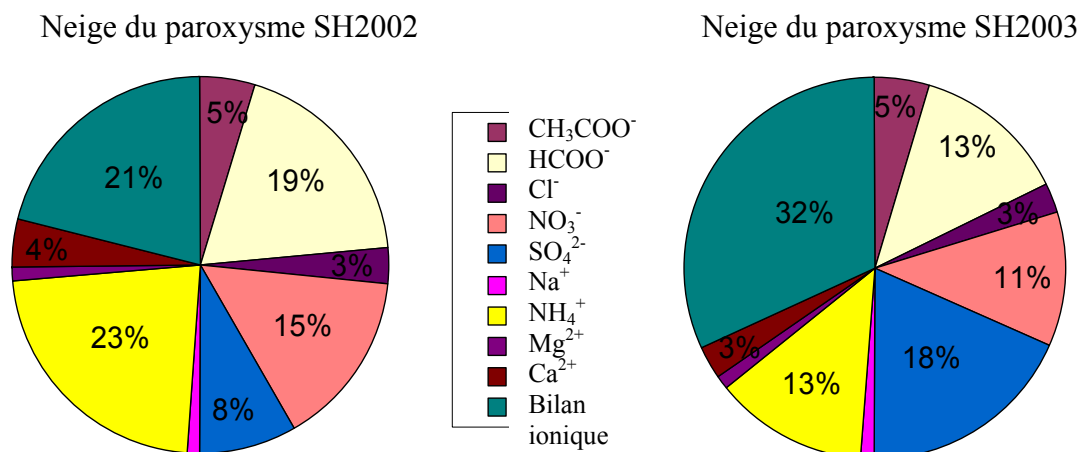


Figure IV.15 : Composition chimique du dépôt humide « pur » de saison humide
Camemberts de répartition ionique : anions à droite, cations à gauche

Les espèces typiquement présentes dans cette neige sont CH₃COO⁻, HCOO⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ et H⁺. Parmi ces espèces, nous avons montré pour l'année 2001-2002 (cf fig. IV.9) que la contribution de la saison humide au bilan annuel est assez importante : 58 % pour HCOO⁻, 51 % pour NO₃⁻, 49 % pour NH₄⁺. C₂O₄²⁻ était aussi présent dans les précipitations de février 2002 mais ne s'est pas conservé dans le dépôt « vieilli » des puits profonds. Ces espèces sont issues d'aérosols secondaires, essentiellement à partir d'émissions biogéniques. Comme l'humidité sur l'Illimani arrive d'Amazonie en saison humide, il est normal que les masses d'air soient chargées en aérosols liés à la biomasse continentale. Par contre, ces masses d'air sont passées au dessus de peu de terres découvertes pendant leur trajet et sont, par conséquent peu chargées en Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺, d'autant plus que les poussières locales restent collées au sol en saison humide.

Les charges ioniques totales moyennes dans cette neige étaient respectivement de 4,40 et 4,56 µEq l⁻¹ en 2002 et en 2003. Cependant, d'une année à l'autre, la répartition des espèces présente des variations importantes : prédominance de HCOO⁻ et NH₄⁺ pendant le paroxysme de SH 2002 et prédominance de SO₄²⁻ avec un fort bilan ionique positif pendant le paroxysme de SH 2003.

- Précipitations de saison sèche

Les saisons sèches 2001 et 2002 n'ont pas été forcément représentatives des 30 dernières années (cf fig. III.1.5). Les précipitations correspondantes mesurées à Plataforma Zongo ont contribué pour près d'un quart ou un tiers au total de l'année et les accumulations sur le glacier ont été conséquentes (cf tab. IV.1). Nous insistons sur l'importance de ces précipitations de saison sèche, à la fois par leur quantité et leur qualité. Il est difficile de proposer une composition chimique caractéristique du dépôt humide « pur » en saison sèche à partir du dépôt de saison sèche car celui-ci est justement un mélange de dépôt humide et de

dépôt sec auquel s'ajoute éventuellement du givre. De plus, la sublimation est un phénomène post-dépôt qui vient augmenter les concentrations de saison sèche. Nous pouvons cependant séparer par le calcul les deux contributions, en faisant les hypothèses suivantes (voir discussion sur la nature du dépôt sec au paragraphe IV.2.4 et la spéciation des espèces chimiques au paragraphe IV.3.2) :

- Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} proviennent entièrement du dépôt sec
- une partie de Cl^- et de SO_4^{2-} est amené par dépôt sec sous forme de NaCl et CaSO_4
- et CH_3COO^- , HCOO^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ ne présentent pas de dépôt sec.

Le pôle dépôt sec (voir fig. IV.19) représente alors de 21 à 23 % de la charge ionique totale de saison sèche alors que le dépôt humide « résiduel » (fig. IV.16) intervient pour 77 à 79 % de la charge ionique totale.

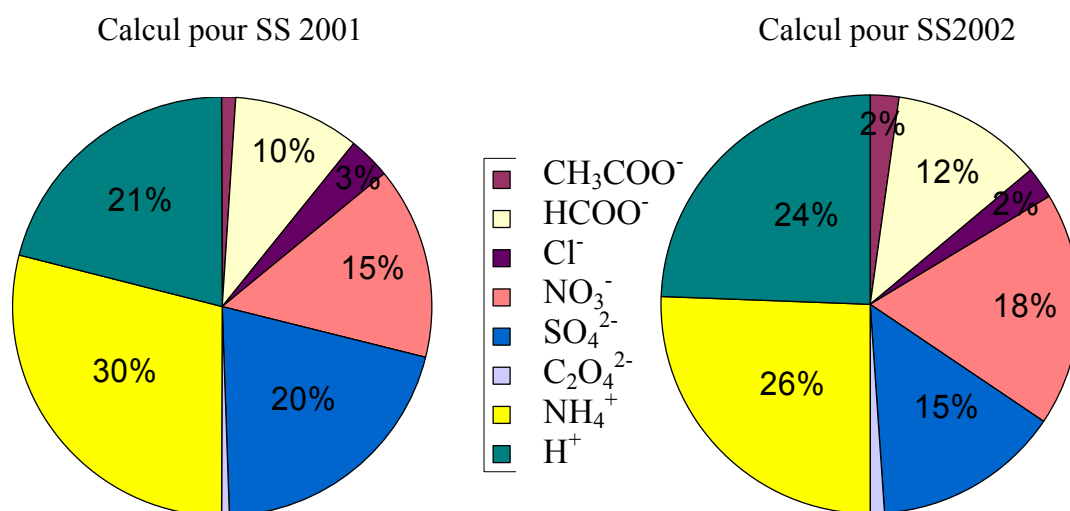


Figure IV.16 : Composition chimique du dépôt humide « résiduel » de saison sèche
Camemberts de répartition ionique : anions à droite, cations à gauche

La composition chimique du dépôt humide de saison sèche ainsi calculée est une composition relative. Les concentrations réelles de la précipitation vont ensuite dépendre de l'effet de dilution mais aussi de la sublimation qui concentre les espèces. Par rapport au dépôt du paroxysme de SH (cf fig. IV.15), on a une neige toujours aussi acide mais relativement plus enrichie en NH_4^+ . Ces interprétations restent bien sûr hypothétiques tant que l'on n'a pas pu échantillonner des précipitations fraîches de saison sèche, en quantité suffisante.

IV.2.4- Le dépôt sec

- Nature du dépôt sec

Un dépôt sec a été supposé en mai 2001 sur 3 jours d'étude pour expliquer la forte augmentation (supérieure à celle prévue par l'effet de la sublimation) des concentrations de surface de Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Na^+ (catégorie (3) sur fig. IV.1). En juin 2002, la comparaison des « pics théoriques de sublimation » (obtenus en appliquant une sublimation de 6 cm de neige sur les puits de mai 2002, après 28 jours secs) avec les pics réels mesurés a montré un

excès des quantités de F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} attribué à un dépôt sec (cf fig. D.9). Dans les deux cas, on a pu observer une diminution du bilan ionique qui est devenu négatif. Les espèces chimiques précédemment citées sont toutes potentiellement associées à des poussières terrigènes. Aucun dépôt sec n'a jamais été mis en évidence pour les espèces gazeuses. Pour savoir si ces interprétations ponctuelles restent valables sur des périodes plus longues, nous allons regarder ce qui se passe dans la neige des puits profonds.

La « méthode des jours secs » que nous allons expliquer permet de connaître les espèces sujettes au dépôt sec ainsi que la vitesse du phénomène. Le raisonnement est basé sur l'hypothèse qu'un jour sans précipitation est un jour où se produit du dépôt sec. Ce n'est pas forcément le cas, le dépôt sec est également lié à l'arrivée de masses d'air sèches chargées de poussières. Cependant, la production de poussières locales durant un jour sans précipitation sera plus élevée que celle correspondant à un jour de précipitation. Dans le deuxième cas, les poussières resteront collées au substrat. Sur les figures IV.17 et IV.18, le nombre de jours secs pour une saison donnée et la quantité déposée de chaque ion dans la neige sont reportés sur un même graphique, pour les 4 saisons échantillonnées dans les puits profonds : SS 2001, SH 2001-2002, SS 2002 et SH 2002-2003. Les barres d'erreur horizontales sont celles du comptage du nombre de jours presque secs (cf tab. III.1.2), les barres d'erreur verticales sont calculées à partir de la variabilité spatiale moyenne de mai 2001 et mai 2002 (cf tab. III.3.4 et III.3.9).

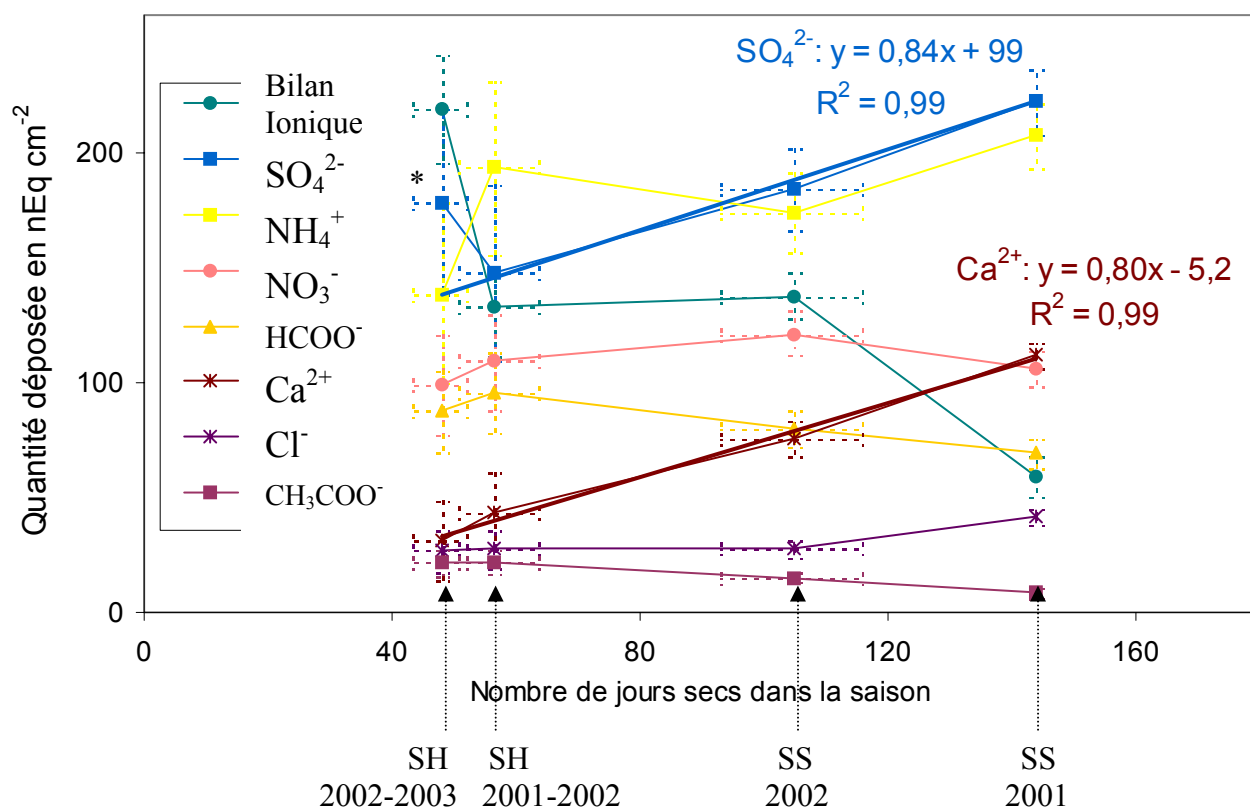


Figure IV.17 : « Méthode des jours secs » pour les espèces majoritaires
Le nombre de jours secs dans la saison provient du tab. III.1.2
Les quantités déposées sont calculées dans le tab. III.2.4

Pour les espèces sujettes au dépôt sec, plus il y a de jours secs dans la saison, plus leur quantité déposée sera importante. On s'attend donc à trouver une relation linéaire croissante

sur ce graphique. SO_4^{2-} et Ca^{2+} montrent ce type d'évolution. Les points sont bien alignés entre eux, à l'exception de SH2003 pour SO_4^{2-} , où on trouve une quantité déposée supérieure à SH2002 pour un nombre de jours secs inférieurs (* anomalie déjà signalée dans fig. IV.14). Les deux droites ajustées (4 points pour Ca^{2+} et 3 points significatifs pour SO_4^{2-}) sont parallèles et les pentes sont très proches, ce qui s'explique par le fait que CaSO_4 est une forme de dépôt sec commune aux deux espèces. Nous remarquons que l'ordonnée à l'origine de la droite ajustée pour Ca^{2+} est nulle, ce qui signifie que son dépôt est quasi-exclusivement du dépôt sec. Par contre, l'ordonnée à l'origine de la droite ajustée est assez élevée pour SO_4^{2-} qui est également déposé par précipitation.

Si nous essayons de généraliser aux autres espèces :

- Cl^- montre un comportement similaire à SO_4^{2-} : une pente positive mais une ordonnée à l'origine non nulle. Une partie de Cl^- se dépose par dépôt sec, l'autre par les précipitations.
- Les quantités déposées de CH_3COO^- , HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ sont plus ou moins indépendantes du nombre de jours secs. Ces espèces ne semblent pas se déposer par dépôt sec, celui-ci n'a d'ailleurs jamais été observé par les mesures de neige de surface.
- Le bilan ionique décroît nettement avec le nombre de jours secs. Le dépôt sec englobe des poussières alcalines qui font chuter l'acidité équivalente de la neige.
- Les autres cations minéraux : Na^+ , K^+ et Mg^{2+} montrent des relations du type de celle de Ca^{2+} (fig. IV.18). Les droites ajustées (sur 4 points de mesure) sont très satisfaisantes avec des ordonnées à l'origine proches de 0. La contribution des précipitations est donc très faible, le dépôt sec est la forme prédominante de dépôt pour ces espèces.

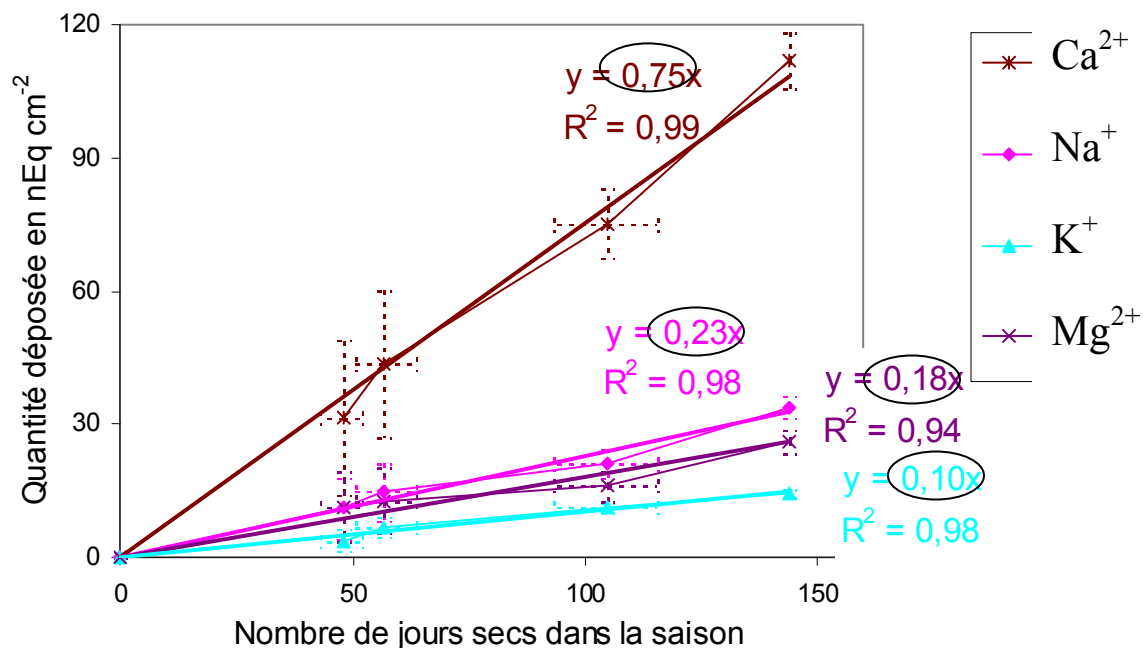


Figure IV.18 : Méthode des jours secs pour les cations minéraux.

Les pentes entourées en rouge donnent les flux de dépôt sec (voir tab. IV.7a)

La lecture de ces graphiques permet de séparer les espèces sujettes au dépôt sec, donc d'estimer quantitativement et qualitativement sa nature (fig. IV.19). En SS 2001 et 2002, il a été responsable de 21 à 23 % de la charge ionique totale. Les compositions chimiques moyennes du pôle dépôt sec « pur » sont très similaires pour les deux saisons avec prédominance de CaSO_4 , apport de carbonates, de NaCl et d'autres cations minéraux. Si l'on

compare les espèces sujettes au dépôt sec, déduite de cette « méthode des jours secs » avec celles mesurées sur le site en mai 2001 et juin 2002, on constate un bon accord (tab. IV.6).

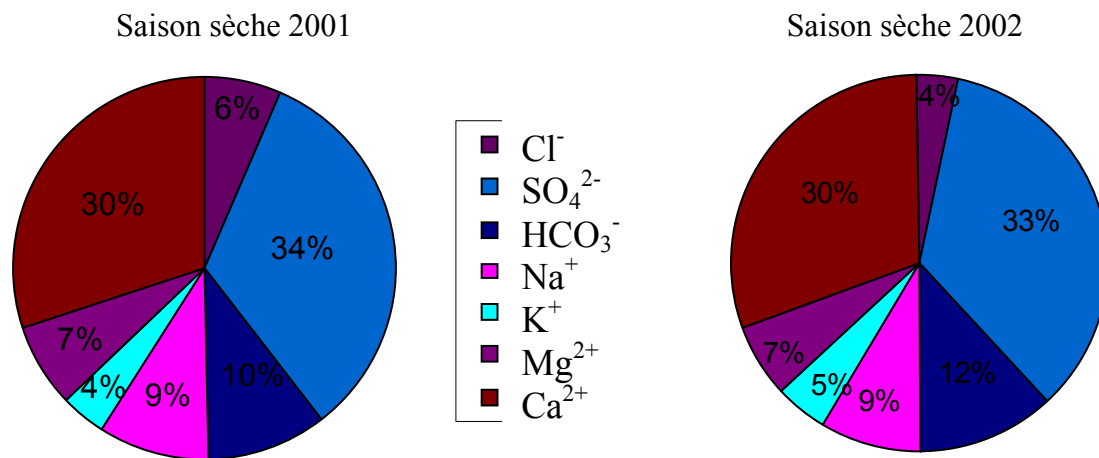


Fig. IV.19 : Composition chimique moyenne du dépôt sec « pur »
Camemberts de répartition ionique : anions à droite, cations à gauche

Tableau IV.6 : Espèces sujettes au dépôt sec sur l'Ililmani et ailleurs

Illimani	F ⁻	Ace	For	MS A	Cl ⁻	NO ₃ -	SO ₄ 2-	Ox	Na ⁺	NH ₄ +	K ⁺	Mg ²⁺ +	Ca ²⁺
Méth. des jours secs													
Mai 2001													
Juin 2002	?												
(2)													
(3)													
(4)													

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

(2) Ginot et al., 2001 : Cerro Tapado, Andes

(3) Röthlisberger et al., 2002 : Groenland et Antarctique

(4) Bergin et al., 1995 : Summit, Groenland

Cases grises= lorsque le phénomène de dépôt sec a été observé

Sur l'autre site andin bien étudié (*Ginot et al., 2001*), on retrouve un dépôt sec des cations minéraux qui dérivent des poussières mais pas de Cl⁻ et de SO₄²⁻. Cl⁻ par exemple est uniquement apporté par les précipitations d'origine Pacifique et il n'y a pas localement de salars pouvant produire des poussières riches en NaCl (*Ginot et al., soumis*). Sur d'autres sites plus éloignés du nôtre, polaires en particulier, le dépôt sec peut contribuer également au bilan de NO₃⁻ et NH₄⁺ (*Bergin et al., 1995*). Dans notre cas, ces deux ions originaires de l'Amazonie arrivent en général avec des masses d'air humides. Lorsque ces masses d'air rencontrent les Andes, elles s'élèvent, se refroidissent et se condensent rapidement. Comme

les deux espèces chimiques sont efficacement incorporées dans la précipitation, elles sont tout de suite déposées.

- Flux de dépôt sec

Les vitesses de dépôt sec dépendent des concentrations atmosphériques, de la taille des particules et de la vitesse du vent et sont généralement calculés d'après les mesures d'aérosols en cm s^{-1} (*Bergin et al., 1995*). Nous utilisons ici la « méthode des jours secs » pour calculer un flux de dépôt sec moyen sur le glacier en $\text{nEq/ cm}^2/\text{ jour sec}$. Il s'agit simplement des pentes des droites d'ajustement sur les graphiques précédents (fig. IV.17 et fig. IV.18). Ces valeurs moyennes sont comparées aux estimations plus ponctuelles basées sur les suivis de neige de surface (tab. IV.7a). En mai 2001, les concentrations de surface n'ont été suivies que 56 heures et l'écart des concentrations mesurées avec celles prédites par la seule prise en compte de la sublimation a été converti en flux de dépôt sec. En juin 2002, c'est la comparaison de la neige de surface avec l'état initial 28 jours plus tôt qui sert pour le même calcul. Les vitesses de dépôt sont estimées à partir d'une gamme de concentration atmosphérique proche de celles mesurées à Plataforma Zongo (tab. IV.7b) par :

$$\text{Vitesse (cm s}^{-1}\text{)} = \text{Flux de dépôt sec (ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} / \text{Concentration atmosphérique (ng cm}^{-3}\text{)}$$

Tableau IV.7 : Estimations des flux et vitesses de dépôt sec sur le glacier.

	F -	A c	F o	M S	Cl ⁻	N O ₃	SO ₄ ²⁻	O x	Na ⁺	N H ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
a- Calcul des flux de dépôt sec en $\text{nEq/ cm}^2/\text{ jour sec}$													
Méth. des jours secs Années 2001-2003					0,14		0,84		0,23		0,10	0,18	0,75
Mai 2001					0,03				0,09			0,02	0,14
Juin 2002					0,03		0,14		0,06		0,03	0,03	0,39
b- Estimation des vitesses de dépôt sec													
Gamme de concentrations atmosphériques en ng m^{-3}					10- 30		400- 800		10- 30		20- 60	5- 15	40- 100
Gamme de vitesses de dépôt sec en cm s^{-1} *					1,9- 5,7		0,6- 1,2		2,0- 6,1		0,7- 2,3	1,7- 5,1	1,7- 4,3

* en utilisant le flux de dépôt sec issu de la méthode des jours secs

Par la comparaison de ces chiffres, on constate que les estimations des flux de dépôt sec par la méthode des jours secs sont un ordre de grandeur plus grand que lors des missions ponctuelles de suivi de neige. Les suivis de neige ont lieu sur des périodes courtes et pas forcément représentatives de toute l'année. La méthode des jours secs ne repose pour l'instant que sur 4 points. Chaque point représente des centaines d'échantillons des années 2001 à 2003, ce qui a l'avantage de moyenniser sur toute une saison mais l'inconvénient de cumuler les barres d'erreur. Il est possible que le flux de dépôt sec soit encore faible en début de saison sèche car les sols locaux encore humides sont moins érodables qu'en fin de saison sèche. Il faudrait répéter un suivi de neige en milieu, ou en fin de saison sèche pour vérifier cette hypothèse.

Les vitesses de dépôt sec estimées sont très importantes, au moins supérieures d'un facteur 10 à 100 à celles mesurées au Groenland (*Bergin et al., 1995*). Cela peut s'expliquer

par la plus grande proximité des sources car nous sommes sur un domaine continental. Il peut également s'agir de particules plus grosses qui se déposent plus efficacement. Un graphique de synthèse sur la dépendance des vitesses de dépôt sec par rapport à la taille des particules est présenté dans Seinfeld and Pandis (1998). Des particules de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$ ont des vitesses de dépôt sec typiquement comprises entre $0,005$ et $0,05\ \text{cm s}^{-1}$ alors que des particules de diamètre supérieur à $5\ \mu\text{m}$ peuvent atteindre ou dépasser des vitesses de 2 à $10\ \text{cm s}^{-1}$.

- Simulation des profils

Nous avons calculé la densité de jours secs sur le « profil de régime de précipitations » équivalent sur l'Illimani (cf fig. IV.13), nous avons maintenant le flux de dépôt sec. Nous nous sommes servi de ces 2 résultats pour simuler les profils chimiques des espèces régies par le dépôt sec en multipliant l'un par l'autre (fig. IV.20).

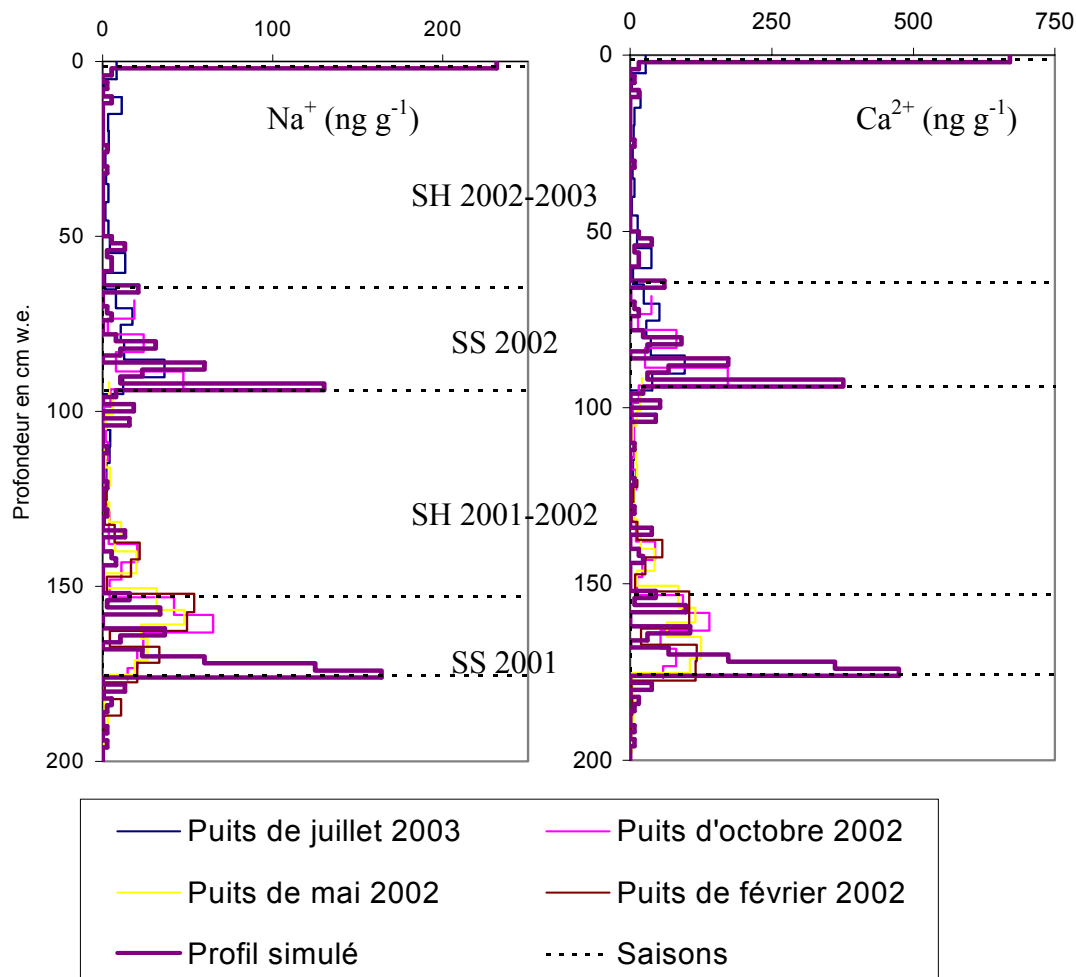


Figure IV.20 : Simulation des profils chimiques de Na^+ et Ca^{2+}
 Profil simulé en multipliant le « profil de régime de précipitations » équivalent sur l'Illimani (cf fig. IV.9) par le flux de dépôt sec (cf tab. IV.10)

Sur l'exemple de Na^+ et de Ca^{2+} , on constate qu'on peut reproduire l'allure générale des profils : saison sèche brutale, transition progressive vers la saison humide. Cependant

l'amplitude des pics simulés est surestimée en début de saison sèche et sous-estimée en fin de saison sèche. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- le flux de dépôt sec n'est pas constant au cours de la saison sèche, il est faible au début et plus fort à la fin de la saison. Ceci peut s'expliquer par des différences de l'état des sols désertiques. Par exemple en mai-juin, le Salar d'Uyuni peut être encore recouvert d'eau alors qu'il dessine des hexagones de dessiccation en juillet-août. Cette hypothèse est compatible avec des observations satellitaires qui montrent une émission maximum de poussières régionales de l'Altiplano bolivien se produisant entre septembre et novembre (*Prospero et al., 2002*).
- lorsque se succèdent de nombreux jours secs consécutifs, les espèces chimiques sont très fortement concentrées dans le premier centimètre de neige. Tant qu'il n'est pas enfoui, le signal est susceptible de s'altérer par des phénomènes post-dépôt comme le vent (voir paragraphe IV.1.3). En début de saison sèche, l'érosion éolienne est d'autant plus probable que la surface n'est pas encore forcément indurée par une croûte de surface. En fin de saison sèche, les précipitations deviennent plus fréquentes, on a donc potentiellement un meilleur enregistrement du signal.

IV.2.5- Bilan sur les phénomènes de dépôt

Nous avons défini quelques caractéristiques des phénomènes de dépôt sur le glacier de l'Illimani (tab. IV.8) mais de nombreuses inconnues restent. Nous n'avons pas exploré les mécanismes d'incorporation des solutés dans la neige. Des prélèvements dans le nuage andin, des observations de cristaux de neige fraîche pourraient apporter quelques réponses. L'étude du dépôt sec doit être complétée par des mesures de taille des aérosols.

Tableau IV.8 : Caractéristiques des phénomènes de dépôt des espèces chimiques sur l'Illimani

	Quand ? Combien ?	Quelle chimie ?
Dépôt humide	- En saison humide : abondant mais dilué, 100% du dépôt total	Ions issus de gaz et d'aérosols secondaires d'origine biogénique : F^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ et NH_4^+
	- En saison sèche : non négligeable et concentré, 80% du dépôt total	
Dépôt sec	- En saison humide : négligeable	Ions issus d'aérosols primaires continentaux : Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}
	- En saison sèche : abondant surtout en fin de saison, 20% du dépôt total	
Givre	Quand $LE > 0$ Certaines nuits en saison sèche ? A priori peu souvent	Fortes concentrations de toutes les espèces, surtout $HCOO^-$, NH_4^+ et Ca^{2+} .

Un gros point d'interrogation est posé pour l'éventuel rôle du givre. Lors de l'épisode de mai 2002, quelques heures de brouillard givrant ont suffi pour créer dans la neige de surface des concentrations qu'il aurait fallu plusieurs semaines à atteindre par les autres mécanismes. La composition chimique des brouillards est en général très différente de celle des nuages d'altitude (*Sigg et al., 1992 ; Fuzzi, 1994*), sans que les mécanismes en soient tous compris. Au Groenland, en été, ce dépôt de brouillard peut contribuer largement au bilan

saisonnier de certaines espèces chimiques (Bergin *et al.*, 1995 ; Davidson *et al.*, 1996), en particulier celles présentes dans l'aérosol submicronique (Dibb, 1996). A priori sur l'Illimani, la condensation de givre ne devrait pas être trop fréquente car le flux turbulent de chaleur sensible est en général négatif en saison sèche (Wagnon *et al.*, 2003), donc c'est plutôt la sublimation qui a lieu. Les conditions météorologiques et le bilan énergétique de la mission de mai 2002 étaient plutôt atypiques pour une saison sèche. Une étude plus approfondie de la fréquence des brouillards sur le site permettrait d'étayer cette hypothèse. En raison d'un échantillonnage insuffisant et non adapté, nous ne pouvons pas préciser davantage l'importance de ces épisodes dans le dépôt des espèces chimiques sur l'Illimani, ni qualitativement, ni quantitativement. C'est un point qui reste à éclaircir.

IV.3- Sources des espèces chimiques mesurées

Dans ce paragraphe, nous étudions les associations d'espèces chimiques permettant de remonter à leurs sources, d'abord dans les aérosols à Ploataforma Zongo, puis dans la neige de l'Illimani. Enfin, nous comparons les deux informations enregistrées.

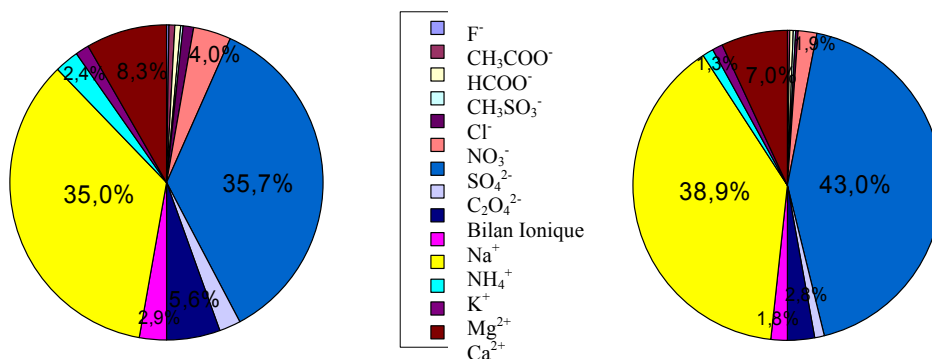
IV.3.1- Dans les aérosols à Plataforma Zongo

- Analyses statistiques de la base de données

Le nombre d'échantillons étant suffisamment important, nous avons opté pour une séparation saisonnière des échantillons (fig. IV.21). Notre approche statistique s'est déroulée en 2 étapes, en s'appuyant sur le logiciel Statistica 6.0 :

1- Matrices de corrélation : elles indiquent les coefficient de corrélation R^2 des espèces prises 2 à 2. L'interprétation des matrices de corrélation est souvent délicate. Par exemple, une espèce minoritaire i qui arrive toujours avec une espèce majoritaire j , peut ne pas présenter de corrélation avec elle, si la variabilité de cette dernière est gouvernée par d'autres sources.

2- Analyses factorielles : elles découlent d'une diagonalisation de la matrice de corrélation, suivi d'un calcul des valeurs et des vecteurs propres. Dans un espace à n dimensions, cela revient à trouver les directions privilégiées d'orientation des nuages de points et prendre ces axes comme nouveau repère.



a- Saison sèche : SS2002+ SS2003 (N= 130) b- Saison humide : SH2002-2003 (N=91)

Fig. IV.21 : Camemberts saisonniers de répartition ionique des aérosols

Données de saison sèche : SS2002 en entier + début de SS2003 (N= 130)

Tableau IV.9 : Matrice de corrélation des données aérosols Plataforma Zongo de saison sèche

Ions	F ⁻	Ace	Gly	For	MSA	Glyo	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Glu	Succ	Mala	Malo	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1																			
Ace	0,28	1																		
Gly	0,10	0,54	1																	
For	0,36	0,71	0,67	1																
MSA	0,23	0,28	0,23	0,38	1															
Glyo	0,44	0,61	0,37	0,55	0,41	1														
Cl ⁻	0,55	0,27	0,29	0,56	0,23	0,29	1													
NO ₂ ⁻	0,15	0,19	0,15	0,34	0,14	0,14	0,29	1												
NO ₃ ⁻	0,48	0,58	0,43	0,83	0,40	0,58	0,67	0,36	1											
Glu	0,55	0,63	0,41	0,76	0,40	0,82	0,49	0,26	0,85	1										
Succ	0,52	0,55	0,32	0,58	0,35	0,86	0,34	0,16	0,65	0,93	1									
Mala	0,48	0,57	0,29	0,55	0,37	0,85	0,29	0,26	0,62	0,89	0,94	1								
Malo	0,50	0,55	0,30	0,58	0,36	0,83	0,32	0,18	0,68	0,88	0,92	0,90	1							
SO ₄ ²⁻	0,32	0,23	0,09	0,23	0,13	0,29	0,22	0,62	0,25	0,35	0,34	0,42	0,28	1						
Ox	0,54	0,63	0,42	0,74	0,45	0,85	0,49	0,22	0,83	0,95	0,90	0,87	0,90	0,30	1					
Na ⁺	0,40	-0,1	0,10	0,09	0,04	0,06	0,70	0,11	0,14	0,11	0,13	0,07	0,04	0,34	0,13	1				
NH ₄ ⁺	0,43	0,40	0,24	0,53	0,29	0,42	0,40	0,63	0,59	0,59	0,47	0,53	0,49	0,84	0,56	0,18	1			
K ⁺	0,51	0,59	0,43	0,84	0,40	0,61	0,72	0,33	0,95	0,86	0,68	0,63	0,66	0,25	0,84	0,19	0,59	1		
Mg ²⁺	0,50	0,35	0,36	0,59	0,25	0,44	0,64	0,35	0,63	0,57	0,46	0,42	0,42	0,56	0,61	0,63	0,63	0,63	1	
Ca ²⁺	0,37	0,30	0,31	0,43	0,19	0,31	0,46	0,40	0,40	0,33	0,22	0,23	0,19	0,57	0,38	0,52	0,57	0,39	0,80	1

Ace= acétate, For= formiate, Gly= glycolate, MSA= méthane sulfonate, Glyo= glyoxylate, Glu= glutarate, Succ= succinate, Mala= malate, Malo= malonate, Ox= oxalate

Tableau IV.10 : Analyse factorielle des données aérosols Plataforma Zongo de saison sèche : 20 variables, 4 facteurs retenus (79,6 % de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé (cette rotation cherche à maximiser une fonction qui s'appelle "Varimax" calculée à partir des valeurs normalisées de la matrice des vecteurs propres).

	Facteur Aérosol SS1	Facteur Aérosol SS2	Facteur Aérosol SS3	Facteur Aérosol SS4
F ⁻	0,53	0,58	0,11	-0,03
CH ₃ COO ⁻	0,47	-0,07	0,17	0,64
Glycolate	0,11	0,06	0,06	0,79
HCOO ⁻	0,41	0,20	0,19	0,82
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,36	0,06	0,08	0,32
Glyoxylate	0,85	0,07	0,12	0,24
Cl ⁻	0,19	0,81	0,07	0,38
NO ₂ ⁻	0,03	0,04	0,80	0,21
NO ₃ ⁻	0,55	0,33	0,17	0,63
Glutarate	0,85	0,19	0,17	0,40
Succinate	0,93	0,13	0,11	0,18
Malate	0,92	0,04	0,23	0,15
Malonate	0,92	0,07	0,11	0,20
SO ₄ ²⁻	0,23	0,20	0,90	-0,10
C ₂ O ₄ ²⁻	0,84	0,23	0,14	0,41
Na ⁺	-0,04	0,91	0,12	-0,09
NH ₄ ⁺	0,38	0,19	0,80	0,22
K ⁺	0,57	0,37	0,15	0,62
Mg ²⁺	0,27	0,68	0,44	0,31
Ca ²⁺	0,04	0,56	0,57	0,26
Valeur propre	6,46	3,08	2,90	3,47
% Variance expliquée	32,3	15,4	14,5	17,4

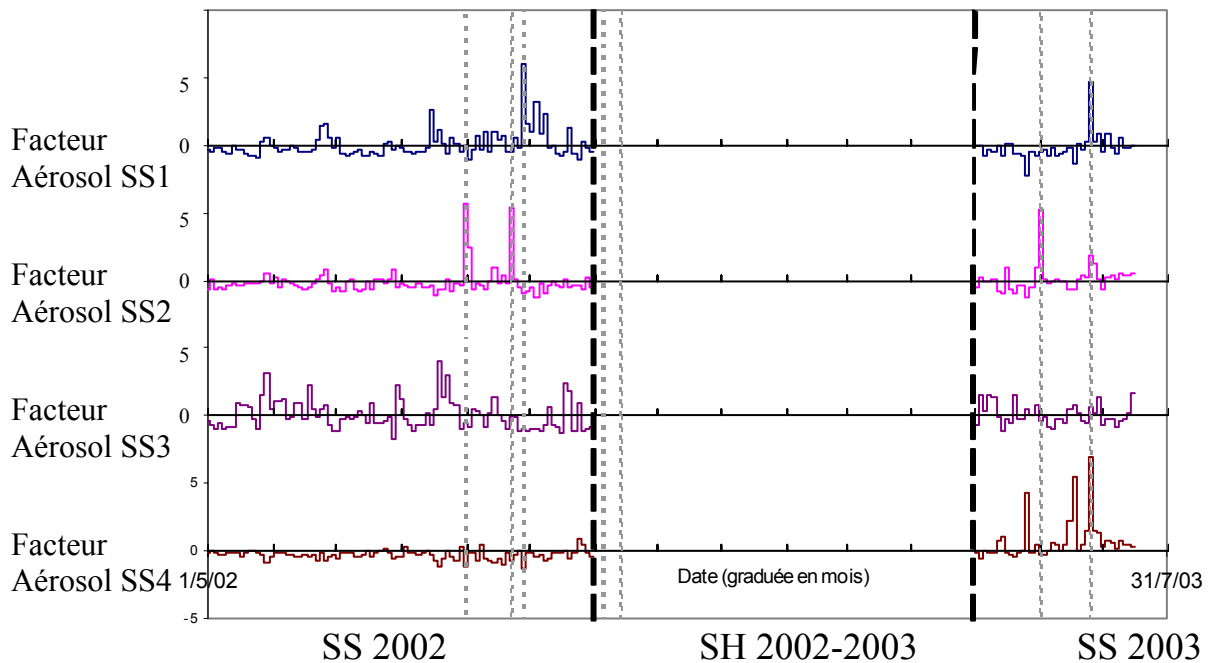


Figure IV.22 : Evolution des facteurs aérosols SS1 à SS4 au cours du temps
Pointillés gras= limite des saisons, pointillés fins= position des événements extrêmes (1) à (7)

Données de saison humide : SH2002-2003 uniquement (N=91)

Tableau IV.11 : Matrice de corrélation des données aérosols Plataforma Zongo de saison humide

Ions	F ⁻	Ace	Gly	For	MSA	Glyo	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Glu	Succ	Mala	Malo	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1																			
Ace	0,70	1																		
Gly	0,67	0,50	1																	
For	0,83	0,79	0,58	1																
MSA	0,19	0,00	0,07	0,09	1															
Glyo	0,57	0,31	0,73	0,42	0,11	1														
Cl ⁻	0,70	0,75	0,52	0,70	0,24	0,33	1													
NO ₂ ⁻	0,74	0,70	0,46	0,78	0,04	0,40	0,73	1												
NO ₃ ⁻	0,72	0,64	0,73	0,67	0,33	0,49	0,73	0,63	1											
Glu	0,68	0,33	0,82	0,54	0,19	0,76	0,40	0,38	0,65	1										
Succ	0,57	0,26	0,75	0,41	0,15	0,79	0,29	0,29	0,55	0,91	1									
Mala	0,32	-0,1	0,52	0,15	0,08	0,73	-0,1	0,07	0,29	0,70	0,81	1								
Malo	0,60	0,33	0,70	0,49	0,10	0,70	0,36	0,42	0,55	0,88	0,92	0,75	1							
SO ₄ ²⁻	0,49	0,33	0,27	0,35	0,18	0,44	0,39	0,47	0,45	0,45	0,45	0,33	0,56	1						
Ox	0,83	0,53	0,91	0,70	0,18	0,74	0,56	0,56	0,81	0,89	0,81	0,59	0,79	0,43	1					
Na ⁺	0,49	0,37	0,26	0,42	0,35	0,30	0,65	0,54	0,65	0,35	0,31	0,09	0,40	0,75	0,44	1				
NH ₄ ⁺	0,30	0,15	0,07	0,14	0,30	0,28	0,17	0,24	0,32	0,30	0,30	0,30	0,39	0,88	0,23	0,64	1			
K ⁺	0,70	0,73	0,65	0,70	0,18	0,45	0,89	0,74	0,84	0,48	0,38	0,10	0,45	0,44	0,67	0,72	0,26	1		
Mg ²⁺	0,64	0,72	0,53	0,66	0,19	0,35	0,85	0,75	0,81	0,37	0,27	0,02	0,38	0,54	0,57	0,78	0,37	0,96	1	
Ca ²⁺	0,55	0,68	0,49	0,61	0,13	0,24	0,86	0,65	0,71	0,25	0,13	-0,1	0,19	0,26	0,48	0,63	0,06	0,94	0,91	1

Ace= acétate, For= formiate, Gly= glycolate, MSA= méthane sulfonate, Glyo= glyoxylate, Glu= glutarate, Succ= succinate, Mala= malate, Malo= malonate, Ox= oxalate

Tableau IV.12 : Analyse factorielle des données aérosols Plataforma Zongo de saison humide : 20 variables, 3 facteurs retenus (79,9 % de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé

	Facteur Aérosol SH1	Facteur Aérosol SH2	Facteur Aérosol SH3
F	0,69	0,52	0,17
Ace	0,85	0,15	0,05
Gly	0,50	0,77	-0,14
For	0,79	0,36	0,04
MSA	0,07	0,08	0,16
Glyo	0,22	0,82	0,14
Cl	0,90	0,12	0,11
NO2	0,80	0,20	0,23
NO3	0,73	0,45	0,14
Glu	0,27	0,90	0,12
Succ	0,12	0,94	0,16
Mala	-0,20	0,88	0,17
Malo	0,21	0,86	0,29
SO4	0,27	0,30	0,89
Ox	0,53	0,81	0,05
Na	0,56	0,09	0,66
NH4	0,05	0,18	0,93
K	0,90	0,24	0,16
Mg	0,89	0,11	0,31
Ca	0,92	-0,01	0,02
Valeur propre	7,40	6,02	2,57
% Variance expliquée	37,0	30,0	12,8

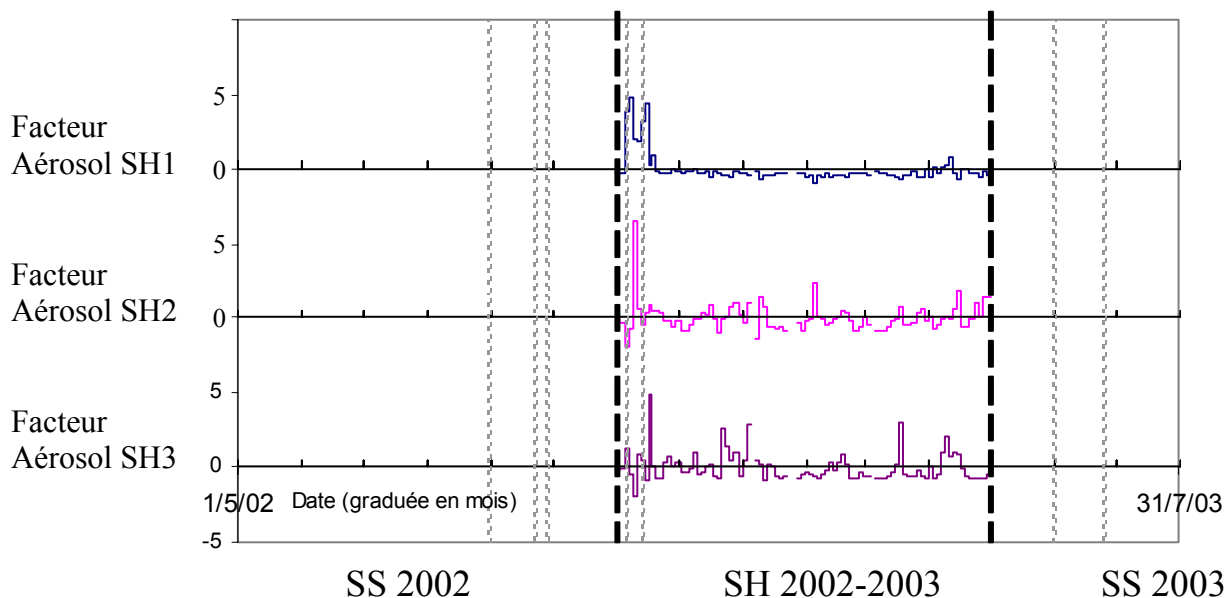


Figure IV.23 : Evolution des facteurs aérosol SH1 à SH3 au cours du temps
Pointillés gras= limite des saisons, pointillés fins= position des événements extrêmes (1) à (7)

Les matrices de corrélation, aussi bien en saison sèche qu'en saison humide (tab. IV.9 et IV.11), permettent d'identifier clairement le groupe des espèces organiques. Par exemple, l'ion oxalate présente des corrélations respectives de 0,63 (SS) et 0,53 (SH) avec l'ion acétate ; 0,42 (SS) et 0,91 (SH) avec l'ion glycolate (la mesure de ces deux dernières espèces est incertaine en raison des interférences analytiques et des valeurs élevées des blancs) ; 0,74 (SS) et 0,70 (SH) avec l'ion formiate ; 0,85 (SS) et 0,74 (SH) avec l'ion glyoxylate ; 0,95 (SS) et 0,89 (SH) avec l'ion glutarate ; 0,90 (SS) et 0,81 (SH) avec l'ion succinate ; 0,87 (SS) et 0,59 (SH) avec l'ion malate ; 0,90 (SS) et 0,79 (SH) avec l'ion malonate.

Parmi les espèces minérales en saison sèche, NO_3^- et K^+ semblent liés au groupe des espèces organiques : corrélations supérieures à 0,83 entre NO_3^- et les ions formiate, glutarate et oxalate et entre K^+ et les mêmes ions organiques. K^+ en particulier se démarque nettement des autres cations minéraux avec des coefficients de corrélation médiocres de 0,19 avec Na^+ , 0,63 avec Mg^{2+} et 0,39 avec Ca^{2+} . Cl^- est faiblement corrélé avec les espèces organiques et semble associé à Na^+ ($R=0,70$) et K^+ ($R=0,72$). Les autres corrélations remarquables sont de 0,84 entre SO_4^{2-} et NH_4^+ et de 0,80 entre Mg^{2+} et Ca^{2+} . En saison humide, le groupe des espèces minérales semble plus homogène. En particulier, K^+ rejoint les autres cations minéraux avec des coefficients de corrélation de 0,72 avec Na^+ , 0,96 avec Mg^{2+} et 0,94 avec Ca^{2+} .

Les espèces associées sont davantage visibles grâce à l'analyse factorielle (tab. IV.10 et IV.12). En saison sèche, le facteur aérosol SS1 regroupe la plupart des espèces organiques, K^+ et NO_3^- sont également bien représentés. Ses maxima (fig. IV.22) correspondent aux deux événements Oxalate précédemment définis. Le facteur aérosol SS2 est constitué presque exclusivement de Cl^- et Na^+ , auxquels se rajoutent de façon plus discrète les autres cations minéraux Mg^{2+} et Ca^{2+} . Ses maxima (fig. IV.22) correspondent aux trois événements NaCl précédemment définis. Le facteur aérosol SS3 regroupe SO_4^{2-} et NH_4^+ qui sont les deux espèces majoritaires. Le facteur aérosol SS4 est composé d'espèces organiques dont en particulier glycolate et formiate. Cette contribution est proche de 0 en SS 2002 et n'est marquée qu'en SS 2003 (fig. IV.22). Etant donnée la moins bonne fiabilité des mesures de ces espèces à cette époque à cause des changements de protocoles (cf tab. III4.2 et III4.4), nous ne discuterons pas la signification de ce facteur.

En saison humide, le facteur aérosol SH1 est un mélange d'espèces minérales, en particulier Cl^- , NO_3^- , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} , et d'acétate et formiate. Il s'exprime surtout au mois de novembre 2002 et coïncide avec les événements CaCO_3 (fig. IV.23). Le facteur aérosol SH2 rassemble les autres espèces organiques et pourrait être interprétée comme une composante biogénique naturelle en saison humide. Le facteur aérosol SH3 est composé de SO_4^{2-} et NH_4^+ .

- Interprétation des événements Oxalate et du facteur aérosol SS1

L'événement Oxalate (7) est le plus marqué de la série et correspond au maximum du facteur aérosol SS1. Il a eu lieu au cours du prélèvement effectué du 24 au 26 juin 2003. Chaque année, le 23 juin et pendant les jours qui suivent, a lieu en Bolivie et dans toutes les Andes, la célébration du solstice avec la fête de San Juan. La tradition est de faire de grands feux d'herbes sèches en campagne et des feux de pneus dans les périphéries des villes. Le ciel se charge de nombreuses particules et un épais nuage gris s'installe au-dessus de La Paz pendant plusieurs jours (fig. IV.24). Les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère lors de cet événement (cf fig. III4.2e) sont typiquement celles issues de combustions (*Legrand and*

De Angelis, 1996 ; Artaxo et al., 1998). La fête de San Juan de l'année précédente a également été enregistrée dans la composition chimique des aérosols entre le 23 au 27 juin 2002, mais avec des amplitudes 3 à 4 fois plus faibles qu'en 2003 (pour cette raison, elle n'a pas été isolée comme un événement extrême).



Couche limite riche en
produits de combustion

Figure IV.24 : Pollution atmosphérique au dessus de La Paz après la célébration de San Juan 2004 (photo issue de La Prensa – La Paz, 24 juin 2004)

La période du 14 août au 21 octobre, qui comprend l'événement Oxalate (3), présente des valeurs très élevées du facteur aérosol SS1 (fig. IV.22). Etant donné que la saison maximum des feux de biomasse se situe entre août et septembre (*Artaxo et al., 1994*), il pourrait s'agir d'une contribution de cette source. En Amazonie, sur le site de Alta Floresta, au Nord du Brésil, les aérosols sont dominés par les émissions d'origine biogénique. Pendant la saison sèche, le signal dû aux feux de biomasse prédomine dans la fraction fine des aérosols : 73,5 % de la masse totale (*Echalar et al., 1998*). Dans la fraction grossière, la poussière prédomine : 55 % de la masse totale, suivie par les produits d'origine biogénique : environ 34 %. Les particules émises par les feux de biomasse sont composées d'hydrocarbures mélangés avec du carbone élémentaire (suie) et des espèces ioniques. Ces aérosols sont générés par condensation et coagulation, libération de tissus végétaux incomplètement brûlés et mise en suspension de particules de sol. Au cours d'une étude réalisée dans l'état de Rondônia (*Allen and Miguel, 1995*), les aérosols collectés directement à l'émission des feux ont été analysés par chromatographie ionique. La composition ionique des aérosols émis par les feux de biomasse dépend du type de végétation brûlé ainsi que du type de combustion. K^+ est le cation dominant de la fraction fine et est corrélé à Cl^- . Ca^{2+} est le cation dominant de la fraction grossière. CH_3COO^- est l'espèce organique la plus représentée dans la fraction fine et est l'anion dominant dans la fraction grossière. $HCOO^-$ a des concentrations significatives, uniquement dans la fraction grossière. L'ion SO_4^{2-} est très abondant dans la fraction fine.

Dans les aérosols prélevés à Plataforma Zongo, la signature minérale (celle de K^+ et Cl^-) des feux de biomasse n'est pas clairement visible. Par exemple les rapports K^+/Na^+ et Cl^-/Na^+ sont de 1,5 et 0,5 en saison sèche alors qu'ils dépassent respectivement 25 et 10 dans la fraction fine des aérosols des feux de biomasse (*Allen and Miguel, 1995*). Comme dans la

carotte de glace de l'illimani, le très fort apport terrigène masque le signal des feux de biomasse en ce qui concerne la partie minérale (Correia et al., 2003a). Un prélèvement des aérosols selon leur taille pourrait éventuellement permettre de séparer la contribution de feux de biomasse dans la fraction fine de celle des apports terrigènes dans la fraction grossière. En ce qui concerne le sulfate, les mesures isotopiques sur la carotte ne permettent pas non plus de reconnaître la source « feux de biomasse » (Ferron, 2004). Par contre, une signature organique des feux de biomasse dans les aérosols de Plataforma Zongo est proposée.

Le suivi régulier de la forêt amazonienne par satellites permet de connaître la répartition spatiale et temporelle des feux de forêts sur la période d'étude. Des informations sur le nombre de feux sont accessibles sur <http://www.queimadas.cnpm.embrapa.br/> et <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>. Le Brésil est principalement concerné par les feux de forêt. De juin à novembre 2002, l'Embrapa y a dénombré 214 879 feux. Parmi les régions frontalières de la Bolivie, les états de Rondônia et du Mato Grosso ont été particulièrement touchés (fig. IV.25). La distribution temporelle des feux montre que ces trois dernières années, les feux ont été abondants en deuxième moitié de saison sèche en Bolivie et dans l'état de Rondônia (Aout- Septembre- Octobre) alors qu'ils sont plus précoces dans l'état du Mato Grosso (fig. IV.26). La correspondance du facteur aérosol SS1 avec le nombre de feux dans l'état de Rondônia est remarquable, avec un décalage de 5 à 6 jours (fig. IV.27), suggérant que celui-ci soit un bon marqueur des feux de biomasse.

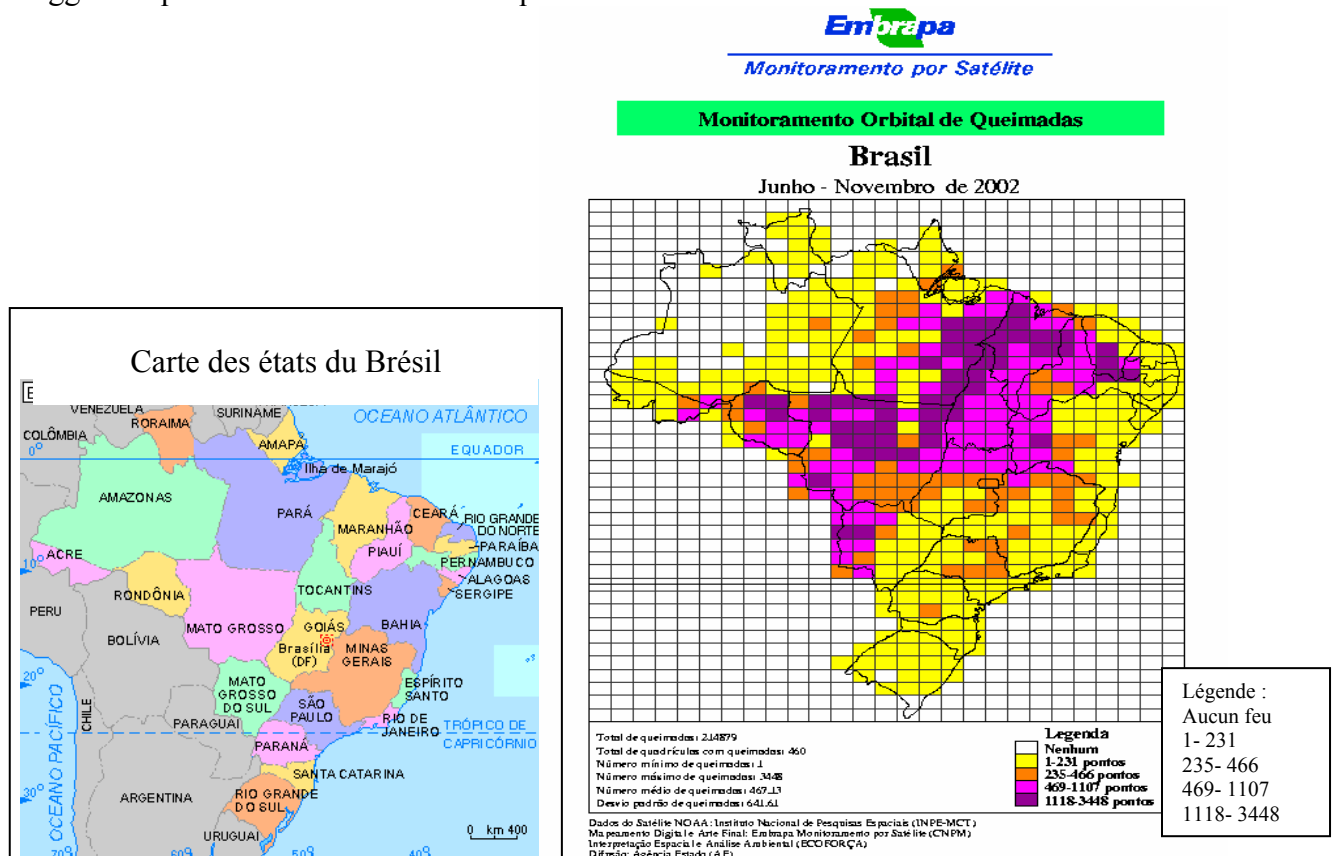


Figure IV.25: Répartition spatiale des feux de forêts au Brésil pour la période Juin-Novembre 2002 (d'après <http://www.queimadas.cnpm.embrapa.br/>)

Données du satellite NOAA : Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE-MCT)

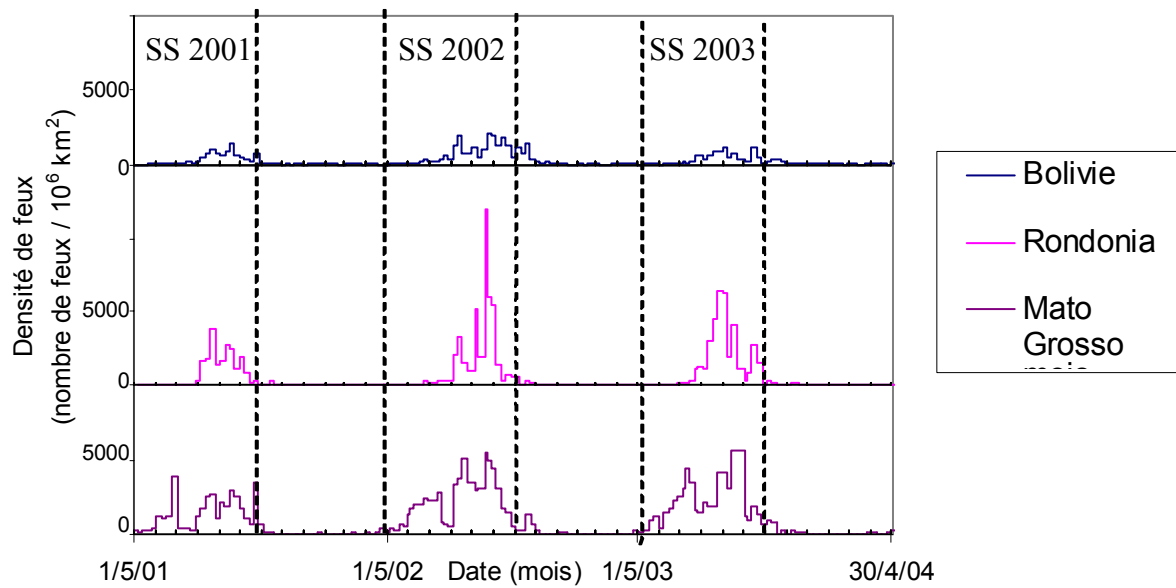


Figure IV.26 : Distribution temporelle des feux de forêts en Bolivie et dans les régions frontalières sur les 3 dernières années (d'après <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>)

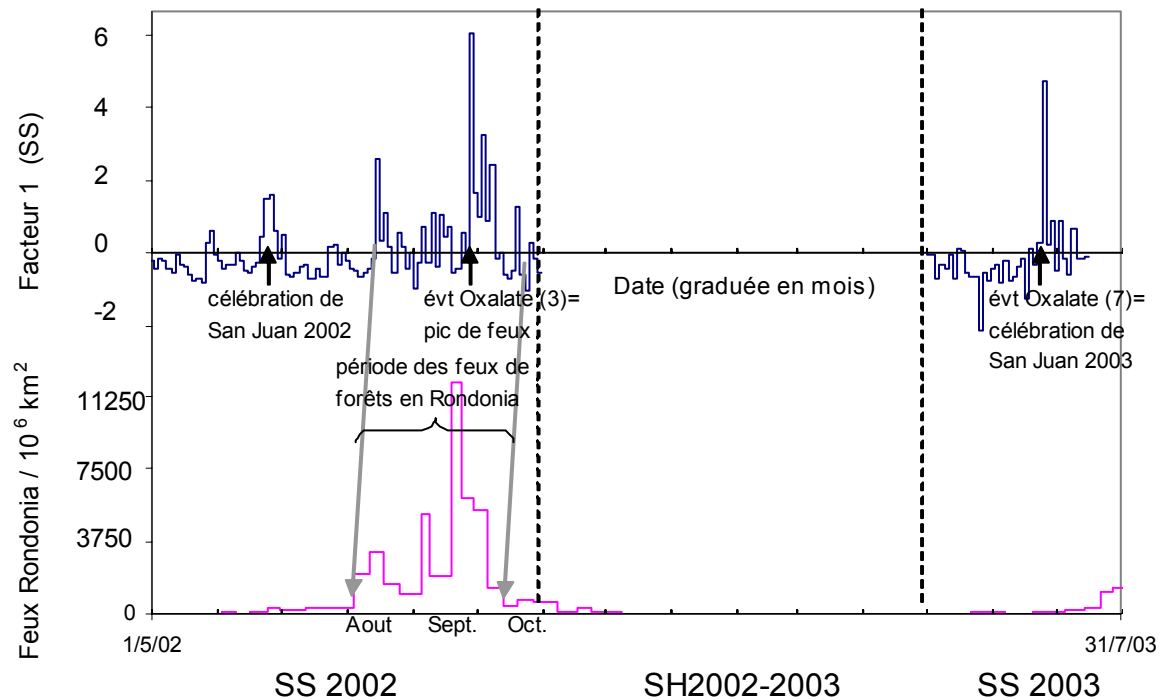


Figure IV.27 : Comparaison du facteur aérosol SS1 et des feux dans l'état de Rondônia

La relation entre la composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo et le nombre de feux en Amazonie n'a de sens que si la circulation atmosphérique permet d'apporter sur le site les panaches de feux. La reprise des précipitations pendant cette période de transition vers la saison humide (14,5 cm d'eau entre le 14 août et le 21 octobre) laisse penser que ces masses d'air étaient assez humides, ce qui est compatible avec une origine amazonienne. Cependant les rétrotrajectoires effectuées avec le modèle Hysplit ne mettent pas

clairement en évidence une telle origine (fig. IV.28). La rétrotrajectoire du 28 septembre 2002, jour de l'événement Oxalate (3) montre des masses d'air provenant du NW (à l'altitude 1000 m AGM) ou de l'Est (à 5000 m et 10000 m AGM). Ces deux origines sont les origines majoritaires sur toute la période du 14 août au 21 octobre 2002. Quelques rétrotrajectoires seulement, comme celles du 3 octobre 2002 indiquent une provenance NE des masses d'air. Ce caractère est plus marqué à l'altitude 5000 m AGM où 27,7 % des masses d'air étaient situées au NE 3 jours avant d'arriver à Plataforma Zongo.

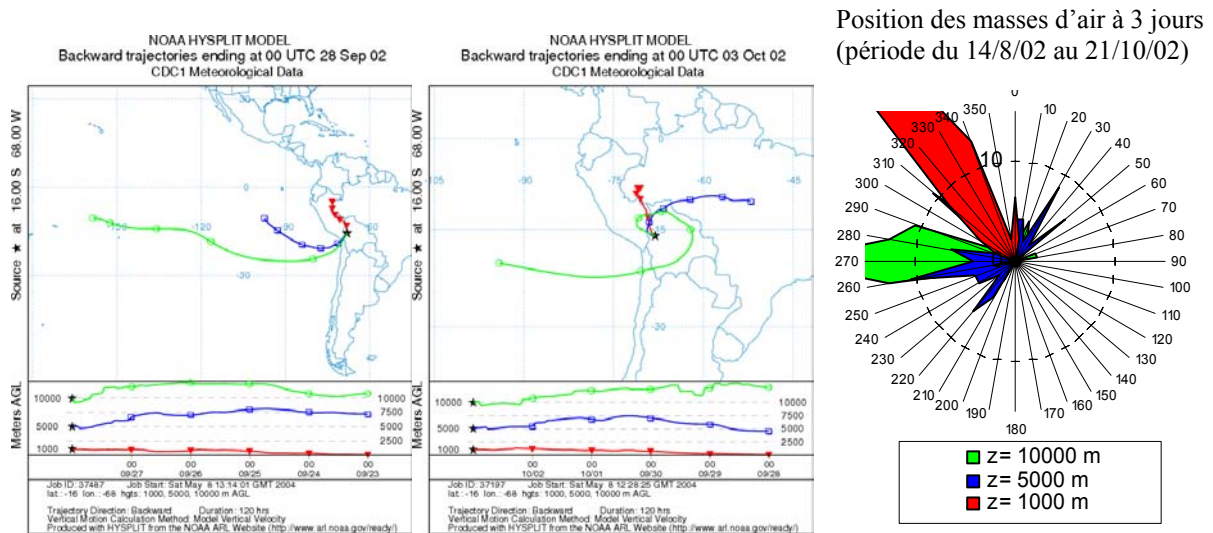
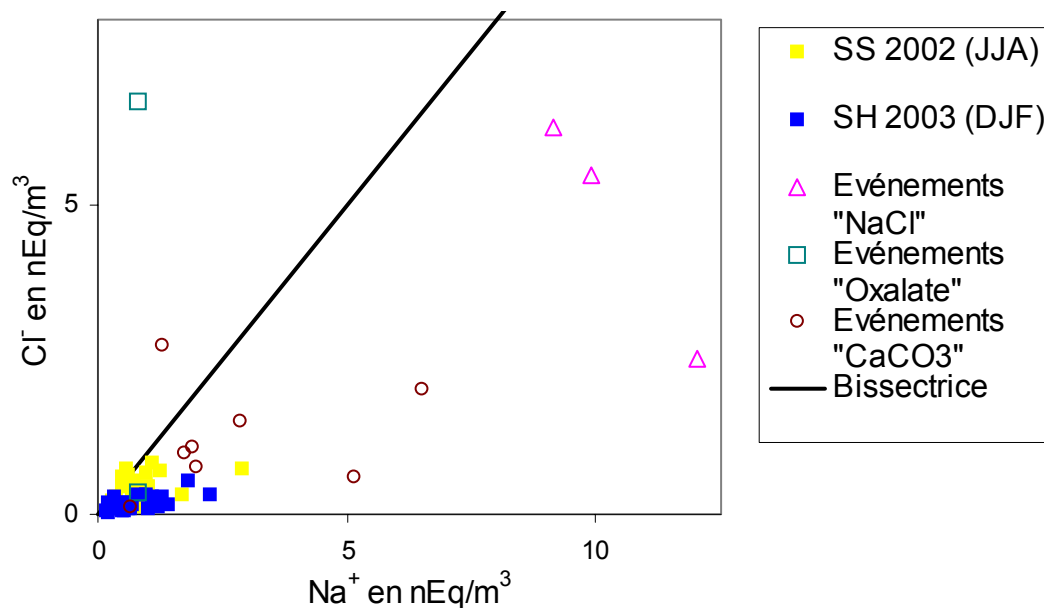


Figure IV.28 : Rétrotrajectoires du 28/9/02 (événement Oxalate (3)), du 3/10/02 et de toute la période du 14/8 au 21/10/02 (période des feux dans l'état de Rondônia décalés de 5 à 6 jours) par le modèle Hysplit (d'après <http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)
Jaune= 10000m AGM (Above Ground Model) ; Bleu= 5000m AGM ; Rouge= 1000m AGM

- Interprétation des événements NaCl et du facteur aérosol SS2

La source de NaCl dans les aérosols à Plataforma Zongo est révélée par les événements ponctuels ainsi que par le facteur aérosol SS2. Cl^- et Na^+ sont très bien corrélés avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,65 sur toute la série des 223 échantillons. Les événements NaCl peuvent être considérés comme des arrivées massives de la source NaCl, ici majoritaire par rapport aux autres sources. Les rapports Cl^-/Na^+ sont respectivement de 0,21 ; 0,56 et 0,68 pour les 3 événements NaCl (moyenne= 0,46 +/- 0,25) et de 0,54 +/- 0,26 pour la série de données de saison sèche (hors événement Oxalate (7) correspondant à la fête de San Juan 2003) (fig. IV.29). Le fait qu'ils soient inférieurs à 1, peut s'expliquer de trois manières différentes :

- (i) un artéfact de mesure pour Cl^- , c'est-à-dire une perte par volatilisation sur le filtre (Verbeke et al., 1978), si l'aérosol est initialement déposé sous forme de NaCl et réagit avec les acides présents sur le filtre
- (ii) une attaque de NaCl par de l'acide dans l'air pendant son transport, fréquente sur les sites côtiers, par exemple par la réaction : $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ (Aristarain and Delmas, 2002).
- (iii) d'autres sources de Na^+ hors-halite, par exemple terrigène en provenance de l'altération d'argiles.

Figure IV.29 : Concentrations de Na^+ et Cl^- dans les aérosols de Plataforma Zongo

Dans la série 1 des aérosols de Plataforma Zongo, il n'y a pas eu de différence dans le rapport Cl^-/Na^+ moyen entre les 20 premiers échantillons analysés après 2 mois de stockage seulement et les suivants dont certains ont attendu 10 mois. Ces données suggèrent qu'il n'y a pas de pertes de Cl^- sur le filtre pendant le stockage, nous pouvons donc écarter l'hypothèse (i). Dans la composition moyenne des événements NaCl (et en soustrayant le bruit de fond de saison sèche : cf fig. III.4.2b), Na^+ représente 22 % de la charge ionique totale ; Cl^- = 11 % ; Ca^{2+} = 16 % ; SO_4^{2-} = 14 % (ce SO_4^{2-} n'est ici pas lié à NH_4^+ qui est très faible) et Bilan Ionique = 17 %. Si l'on suppose que tout le sodium était sous forme de NaCl au moment de son émission (cas de l'hypothèse (ii)), une moitié aurait réagi avec des composés acides dans l'atmosphère, en libérant HCl . Compte tenu des pourcentages des ions, les nouveaux composés formés pourraient être Na_2SO_4 (si SO_4^{2-} n'est pas entièrement associé à Ca^{2+}) ou Na_2CO_3 (si le bilan ionique est interprété comme un excès d'ions HCO_3^-). Cependant, rien ne permet d'exclure l'hypothèse (iii), à plus forte raison pour un site continental. On peut avoir un mélange de NaCl et d'une source supplémentaire de sodium terrigène.

L'origine du NaCl dans cette région pose problème. Des études d'aérosols sur l'Altiplano chilien ont montré qu'il existait deux sources possibles de NaCl : l'océan Pacifique et les déserts de sels (*Rojas et al., 1990*). Dans notre cas, compte tenu de l'éloignement et de l'altitude, la source océanique devrait jouer un rôle mineur. Il est difficile de préciser cette source car la composition chimique des salars est extrêmement variable selon l'évolution géochimique des paléo-lacs (*Risacher, 1992a, 1992b*). La croûte du Salar de Uyuni est composée à 95 % de halite pure NaCl et 5 % de gypse. Cependant, les rétrotrajectoires des 3 événements NaCl (fig. IV.30) ne permettent pas d'identifier clairement une provenance inhabituelle des masses d'air. Seule la rétrotrajectoire du 1/06/03 à 5000 m AGM montre une composante Sud avec un survol des grandes étendues désertiques salées. Au contraire, parmi les 154 rétrotrajectoires effectuées en saison sèche, celles indiquant des remontées de masses d'air du Sud (soit 2 rétrotrajectoires dont la position des masses d'air à 3 jours était comprise entre 150 et 240° à 1000 m AGM, 21 rétrotrajectoires à 5000 m et 4 à 10000 m) ne correspondent pas forcément à des arrivées exceptionnelles de NaCl .

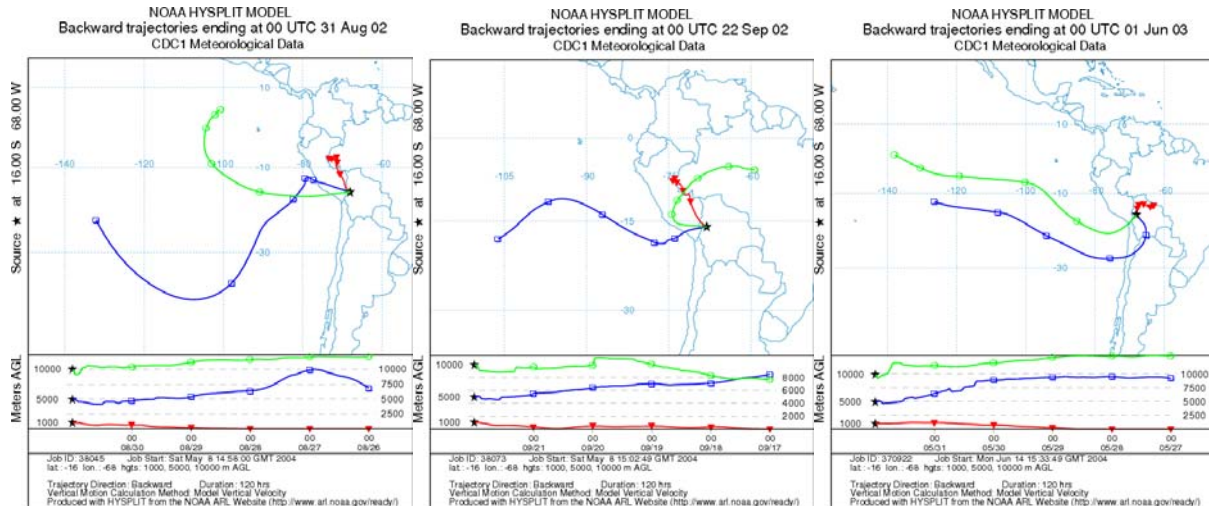


Figure IV.30 : Rétrotrajectoires du 31/8/02, 22/9/02 et 1/6/03 (événements NaCl) par le modèle Hysplit (d'après <http://www.arl.noaa.gov/ready.html>)

Jaune= 10000m AGM (Above Ground Model) ; Bleu= 5000m AGM ; Rouge= 1000m AGM

- Interprétation des événements CaCO_3 et du facteur aérosol SH1

Les événements CaCO_3 se retrouvent dans le facteur aérosol SH1. Les très fortes concentrations en Ca^{2+} sont fortement corrélées au bilan ionique avec un rapport stoechiométrique proche de 1 (fig. IV.31). Si l'on suppose que la concentration en HCO_3^- est égale au bilan ionique, le rapport $R = \text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ serait de 0,91.

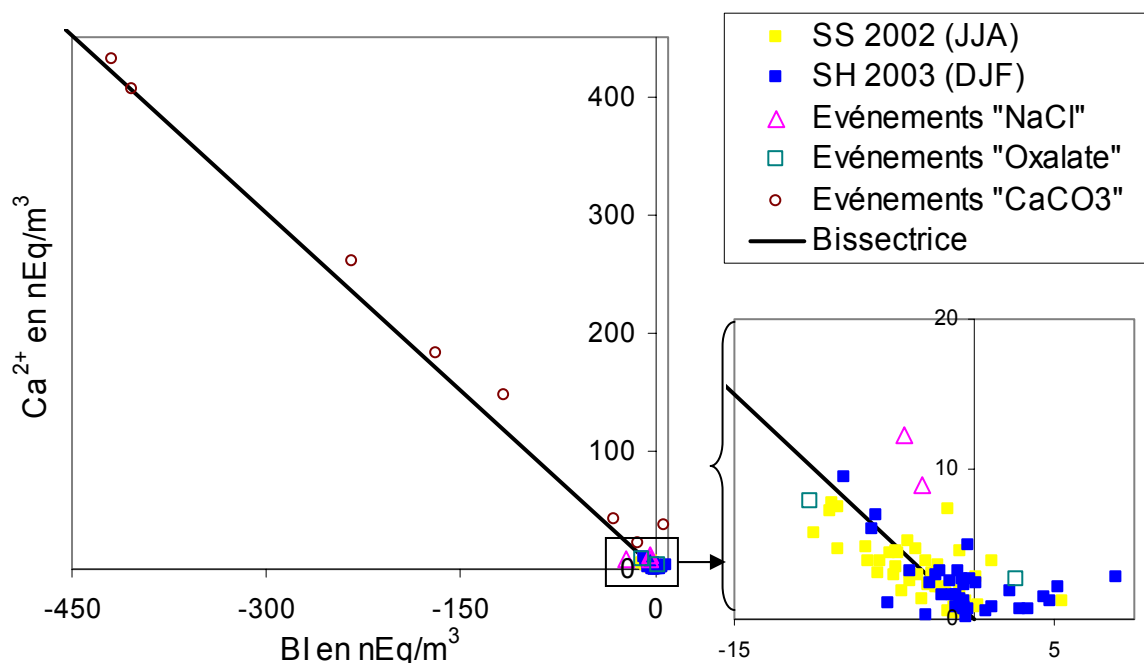


Figure IV.31 : Concentrations en Ca^{2+} et bilan ionique dans les aérosols de Plataforma Zongo

Ce fort apport de carbonate ne semble pas avoir subi de vieillissement puisqu'il correspond à un rapport R proche de 1 (*Song and Carmichael, 1999*), ce qui laisse supposer

une origine locale pour cet événement. Le facteur aérosol SH1 comprend également d'autres espèces minérales : Cl^- , NO_3^- , K^+ et Mg^{2+} ou organiques : acétate et formiate. Le site de Plataforma Zongo est situé près d'une piste, potentiellement émettrice de poussières continentales, et surtout d'un lac où peuvent s'accumuler des sédiments et des boues organiques. En octobre 2002, nous avons pu observer une différence du niveau du lac d'environ 20 mètres par rapport au niveau de mai 2002. C'est à cette époque que le niveau du lac est au plus bas avec un remplissage de 6 à 7% de la retenue d'eau (cf fig. II.11). La baisse du niveau du lac met à nu ses flancs et probablement des boues carbonatées encore non consolidées. Pendant le mois d'octobre, les précipitations ont été fortes, les particules carbonatées ont dûes rester collées au sol. La période du 4 au 20 novembre correspond justement à une période sèche avec une humidité relative faible et un arrêt de précipitations (fig. IV.32). Le 7 novembre, l'humidité atteint un minimum de 26 % alors que la moyenne du mois d'octobre était de 77 %. Cette valeur exceptionnelle coïncide avec le maximum du facteur aérosol SH1. Les boues ont alors dûes s'assécher en une fine poussière et le vent dont la vitesse au sol moyenne (MEVIS) sur toute la période a été de $1,7 \text{ m s}^{-1}$, a pu les mettre en suspension et les déposer sur les filtres d'aérosols. Les quelques précipitations entre le 8 et le 12 novembre ont ralenti la production de ces poussières. Celle-ci s'est définitivement arrêtée au 20 novembre où l'humidité repasse au dessus de 80 %, les précipitations reprennent et le lac se remplit progressivement.

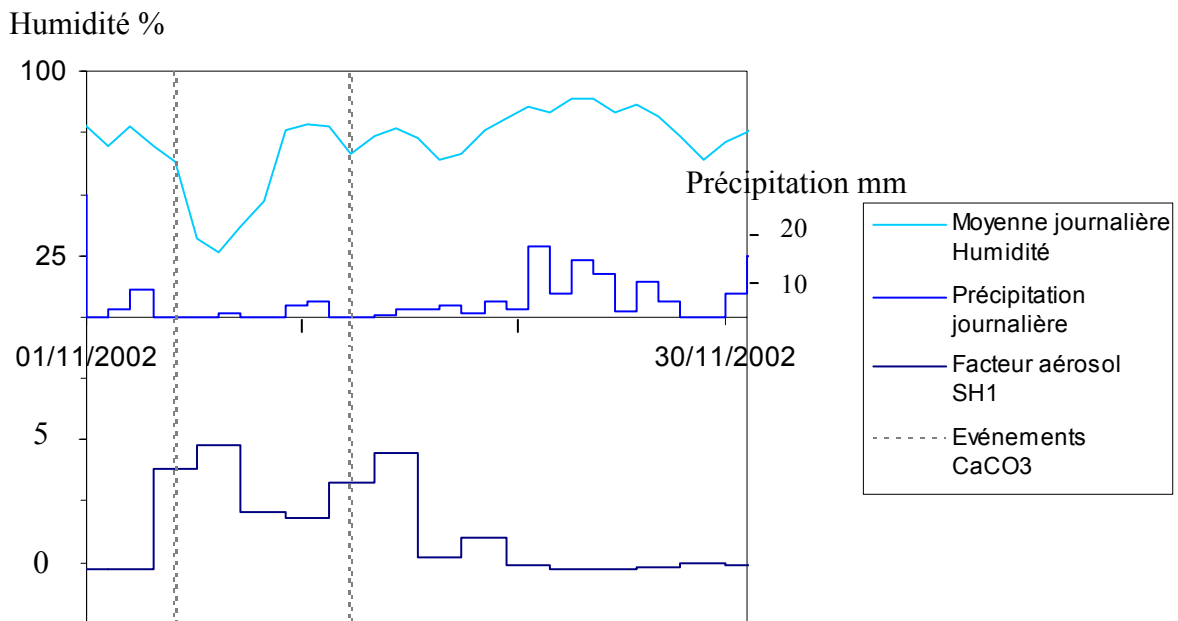


Figure IV.32 : Humidité relative, précipitations et évolution du facteur aérosol SH1 en novembre 2002 au cours des événements CaCO_3

- Influence de la météorologie sur la composition chimique des aérosols

Dans le but de préciser quelles variables météorologiques contrôlent la composition chimique des aérosols, nous avons pratiqué une nouvelle analyse factorielle en incluant les résultats de l'analyse précédente et rajoutant l'ensemble des données météorologiques sur la période d'étude (tab. IV.13 et IV.14).

Tableau IV.13 : Analyse factorielle des données aérosols et météorologiques de saison sèche : 17 variables, 6 facteurs retenus (68,8 % de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé

Variable	Facteur Météo SS1	Facteur Météo SS2	Facteur Météo SS3	Facteur Météo SS4	Facteur Météo SS5	Facteur Météo SS6
Facteur aérosol SS1	-0,21	-0,13	0,72	-0,38	-0,11	0,08
Facteur aérosol SS2	0,18	-0,15	0,12	0,54	-0,07	0,34
Facteur aérosol SS3	0,10	0,60	0,41	0,18	0,12	0,05
Facteur aérosol SS4	-0,17	0,04	-0,87	-0,13	-0,05	0,03
Humidité (MEVIS)	-0,16	-0,66	0,28	-0,02	0,19	-0,38
Température (MEVIS)	-0,44	0,32	-0,11	-0,11	-0,04	0,65
Rayonnement (MEVIS)	-0,06	0,36	-0,08	-0,01	-0,40	0,67
Vitesse vent (MEVIS)	0,79	0,06	-0,21	0,00	-0,05	0,23
Précipitation (Géonor)	-0,10	-0,79	-0,03	0,02	0,25	-0,16
Volume lac (COBEE)	-0,02	0,71	-0,26	0,01	0,16	-0,28
Vitesse vent (400hPa)	0,82	0,10	0,13	0,16	0,19	-0,30
Origine vent (400hPa)	0,09	0,03	-0,11	0,18	0,79	-0,20
Vitesse vent (600hPa)	0,84	0,12	0,15	0,06	0,23	-0,19
Origine vent (600hPa)	0,20	-0,14	0,10	-0,19	0,78	0,15
Rétrotrajectoires (1000m)	-0,03	-0,10	0,11	0,15	0,09	0,68
Rétrotrajectoires (5000m)	-0,02	0,22	-0,05	0,64	0,09	0,24
Rétrotrajectoires (10000m)	0,05	-0,01	-0,06	0,72	-0,03	-0,22
Valeur propre	2,40	2,29	1,75	1,54	1,66	2,05
Variance expliquée %	14,1	13,5	10,3	9,1	9,8	12,1

Tableau IV.14: Analyse factorielle des données aérosols et météorologiques de saison humide : 16 variables, 6 facteurs retenus (68,4% de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé

Variable	Facteur Météo SH1	Facteur Météo SH2	Facteur Météo SH3	Facteur Météo SH4	Facteur Météo SH5	Facteur Météo SH6
Facteur aérosol SH1	0,25	-0,80	-0,05	0,01	0,02	-0,07
Facteur aérosol SH2	0,03	-0,05	0,01	-0,80	-0,06	0,04
Facteur aérosol SH3	0,11	0,10	0,07	0,02	0,63	0,26
Humidité (MEVIS)	-0,85	0,06	-0,18	0,07	-0,15	0,15
Température (MEVIS)	0,74	0,16	-0,32	-0,12	0,08	0,40
Rayonnement (MEVIS)	0,88	-0,18	0,08	0,15	-0,07	-0,11
Vitesse vent (MEVIS)	0,19	-0,16	0,28	-0,14	0,56	0,22
Précipitation (Géonor)	-0,54	0,30	-0,12	0,30	-0,34	0,09
Volume lac (COBEE)	0,04	0,67	0,08	0,03	-0,15	-0,48
Vitesse vent (400hPa)	0,36	0,21	0,65	0,19	0,29	-0,11
Origine vent (400hPa)	-0,23	-0,32	0,68	-0,16	0,18	0,11
Vitesse vent (600hPa)	0,11	0,23	0,71	-0,02	0,01	0,10
Origine vent (600hPa)	-0,03	0,01	0,31	-0,24	0,06	0,73
Rétrotrajectoires (1000m)	-0,20	-0,18	-0,16	0,40	0,22	0,65
Rétrotrajectoires (5000m)	-0,06	-0,32	-0,01	0,30	0,65	-0,27
Rétrotrajectoires (10000m)	0,06	-0,30	0,46	0,43	-0,38	-0,02
Valeur propre	2,68	1,71	1,98	1,33	1,62	1,62
Variance expliquée %	16,7	10,7	12,4	8,3	10,1	10,1

- Le facteur aérosol SS1 est présent avec un poids de 0,72 dans le facteur météo SS3 qui explique 10,3 % de la variance de la base de données complète (tab. IV.13). Il n'est associé à aucune variable météorologique. En effet, dans notre interprétation, il est lié à une variation des sources biogéniques pendant la saison des feux de biomasse.
- Le facteur aérosol SS2 est présent avec un poids de 0,54 dans le facteur météo SS4 qui explique 9,1 % de la variance. Les positions des masses d'air à 3 jours calculées par les rétrotrajectoires à 5000 m et à 10000 m figurent aussi dans ce même facteur, signifiant un contrôle des arrivées de NaCl.
- Le facteur aérosol SS3 est présent avec un poids de 0,66 dans le facteur météo SS2 qui explique 13,5 % de la variance. Il est association à l'humidité et aux précipitations. Ce facteur aérosol SS3 présente des variations importantes tout au long de la saison sèche 2002 (fig. IV.33). De manière générale, ses valeurs les plus hautes sont atteintes pendant les périodes sèches (valable partout sauf fin septembre 2002) alors que ses valeurs les plus faibles ont lieu pendant des périodes où se produisent également des précipitations régulières (fig. IV.33), ce qui traduit l'importance de l'effet de lessivage pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en saison sèche.
- Le facteur aérosol SH1 est présent avec un poids de -0,80 dans le facteur météo SH2 qui explique 10,7 % de la variance (tab. IV.14). Le volume du lac lui est anti-corrélé. Dans notre interprétation, il s'agirait d'une production locale au moment de la vidange du lac.
- Le facteur aérosol SH2 est présent avec un poids de -0,80 dans le facteur météo SH4 qui explique 8,3 % de la variance. Aucune variable météorologique ne lui est particulièrement associée, ce qui rend difficile l'interprétation de ses variations.
- Le facteur aérosol SH3 est présent avec un poids de 0,63 dans le facteur météo SH5 qui explique 10,1 % de la variance. Les autres variables associées sont la position des masses d'air à 3 jours calculée par les rétrotrajectoires à 5000m et la vitesse du vent au sol.

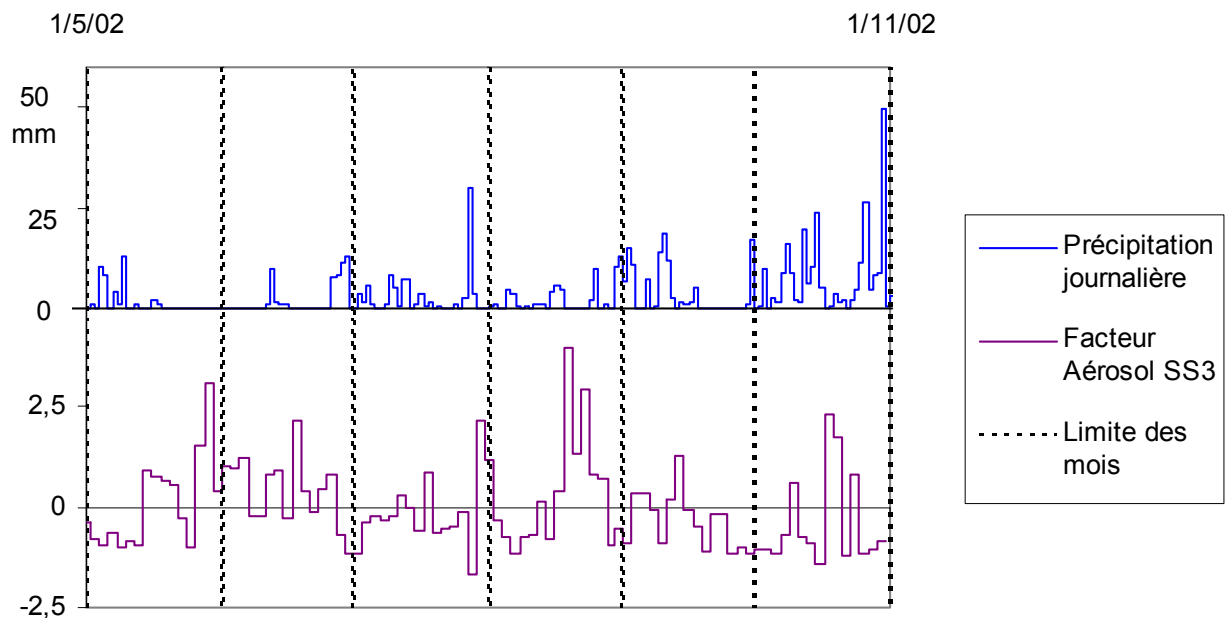
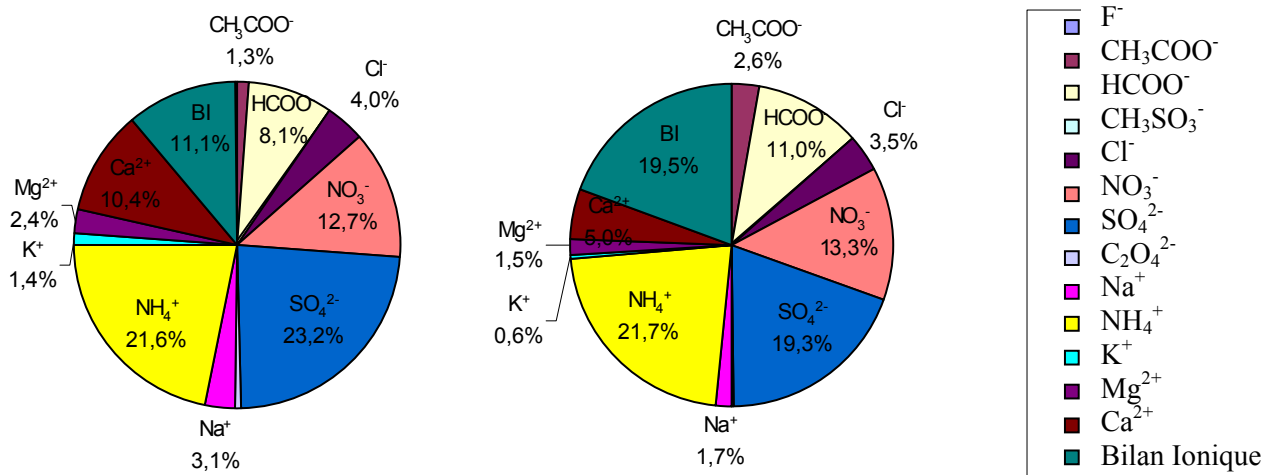


Figure IV.33 : Précipitations journalières et évolution du facteur aérosol SS3 au cours de la saison sèche 2002

IV.3.2- Dans la neige de l'Illimani

- Analyses statistiques de la base de données

La même approche statistique a été suivie pour la composition chimique de la neige des puits profonds sur l'Illimani avec une séparation des saisons (fig. IV.34). Les matrices de corrélation (tab. IV.15 et IV.17) ont déjà été employées avec succès pour la chimie de la neige sur d'autres sites (*Ronseaux and Delmas, 1988*). Des analyses factorielles (tab. IV.16 et IV.18) ont été appliquées par ailleurs sur la carotte de l'Illimani (*Correia, 2003 ; Knüsel et al., soumis*).



a-Saison sèche: SS2001+SS2002 (N=198) b- Saison humide: SH2002-2003+SH2001-2002 (N=109)

Figure IV.34 : Camemberts de répartition ionique dans la neige des puits profonds

Nous présentons d'abord les résultats des données de saison sèche puis de saison humide.

Tableau IV.15 : Données de saison sèche : Matrice de corrélation de la composition chimique de la neige de saison sèche sur l'Illimani (coefficients de corrélation supérieurs à 0,7 en gras)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1												
Ace	0,07	1											
For	0,89	0,20	1										
MSA	0,60	0,05	0,61	1									
Cl ⁻	0,72	-0,02	0,63	0,63	1								
NO ₃ ⁻	0,71	0,22	0,61	0,57	0,76	1							
SO ₄ ²⁻	0,57	0,07	0,50	0,65	0,79	0,74	1						
Ox	0,41	0,61	0,59	0,40	0,21	0,46	0,29	1					
Na ⁺	0,71	-0,04	0,61	0,60	0,91	0,75	0,85	0,22	1				
NH ₄ ⁺	0,82	0,09	0,78	0,67	0,87	0,84	0,77	0,42	0,84	1			
K ⁺	0,79	0,20	0,79	0,78	0,80	0,78	0,84	0,54	0,83	0,85	1		
Mg ²⁺	0,71	0,06	0,68	0,71	0,88	0,76	0,87	0,36	0,93	0,84	0,91	1	
Ca ²⁺	0,83	0,08	0,80	0,81	0,82	0,75	0,83	0,44	0,86	0,83	0,96	0,92	1

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

Tableau IV.16 : Analyse factorielle de la composition chimique de la neige de saison sèche sur l'Illimani : 13 variables, 3 facteurs retenus (87,1 % de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé

Variable	Facteur neige SS1	Facteur neige SS2	Facteur neige SS3
F ⁻	0,49	0,81	0,05
CH ₃ COO ⁻	0,01	-0,05	0,94
HCOO ⁻	0,37	0,87	0,23
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,59	0,51	0,10
Cl ⁻	0,87	0,35	-0,06
NO ₃ ⁻	0,76	0,33	0,28
SO ₄ ²⁻	0,93	0,14	0,10
C ₂ O ₄ ²⁻	0,13	0,45	0,79
Na ⁺	0,90	0,31	-0,06
NH ₄ ⁺	0,76	0,54	0,10
K ⁺	0,77	0,53	0,24
Mg ²⁺	0,88	0,37	0,07
Ca ²⁺	0,77	0,58	0,10
Valeur propre	6,29	3,26	1,76
Variance expliquée %	48,4	25,1	13,6

En saison sèche, la plupart des espèces : F⁻, HCOO⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺ sont fortement corrélées entre elles alors que CH₃COO⁻ et C₂O₄²⁻ sont plus isolés (tab. IV.15). Le facteur neige SS1 regroupe 8 espèces chimiques, tandis que F⁻ et HCOO⁻ s'individualisent dans le facteur neige SS2 et CH₃COO⁻ et C₂O₄²⁻ dans le facteur neige SS3 (tab. IV.16). Ces résultats peuvent être artificiels et induits par les phénomènes de dépôt et post-dépôt. En effet, la faible accumulation, la quantité importante de poussières véhiculées par l'atmosphère et la forte sublimation ont tendance à concentrer tous les ions dans la même couche de surface, même si elles ne sont pas arrivées par la même source. Toutes les espèces vont donc suivre la même évolution, sauf les espèces non conservatives. L'interprétation en terme de sources en saison sèche est donc difficile par cette approche.

Tableau IV.17 : Données de saison humide : Matrice de corrélation de la composition chimique de la neige de saison humide sur l'Illimani (coefficients de corrélation supérieurs à 0,7 en gras)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F ⁻	1												
Ace	0,03	1											
For	0,79	0,29	1										
MSA	0,45	0,03	0,35	1									
Cl ⁻	0,49	-0,08	0,30	0,57	1								
NO ₃ ⁻	0,39	0,06	0,27	0,61	0,62	1							
SO ₄ ²⁻	0,42	-0,08	0,28	0,50	0,77	0,49	1						
Ox	0,52	0,17	0,47	0,65	0,48	0,51	0,33	1					
Na ⁺	0,43	-0,05	0,33	0,58	0,89	0,48	0,76	0,51	1				
NH ₄ ⁺	0,75	0,13	0,75	0,70	0,68	0,64	0,66	0,65	0,67	1			
K ⁺	0,57	0,07	0,60	0,66	0,71	0,59	0,71	0,60	0,81	0,83	1		
Mg ²⁺	0,57	-0,04	0,48	0,60	0,83	0,55	0,81	0,59	0,90	0,76	0,88	1	
Ca ²⁺	0,57	-0,02	0,45	0,60	0,83	0,57	0,77	0,63	0,88	0,75	0,86	0,94	1

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

Tableau IV.18 : Analyse factorielle de la composition chimique de la neige de saison humide sur l'Illimani : 13 variables, 4 facteurs retenus (86,1 % de la variance totale expliquée) après rotation Varimax normalisé

Variable	Facteur neige SH1	Facteur neige SH2	Facteur neige SH3	Facteur neige SH4
F ⁻	0,27	0,24	0,86	-0,09
CH ₃ COO ⁻	-0,07	0,06	0,10	0,98
HCOO ⁻	0,17	0,13	0,92	0,22
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,35	0,79	0,20	-0,03
Cl ⁻	0,84	0,35	0,14	-0,08
NO ₃ ⁻	0,37	0,76	0,07	0,03
SO ₄ ²⁻	0,87	0,17	0,14	-0,06
C ₂ O ₄ ²⁻	0,24	0,72	0,37	0,13
Na ⁺	0,90	0,27	0,15	-0,01
NH ₄ ⁺	0,52	0,49	0,62	0,08
K ⁺	0,72	0,40	0,41	0,08
Mg ²⁺	0,85	0,31	0,32	-0,02
Ca ²⁺	0,83	0,35	0,31	-0,01
Valeur propre	4,90	2,63	2,59	1,07
Variance expliquée %	37,7	20,3	19,9	8,2

En saison humide, le groupe des cations minéraux s'individualise nettement avec des fortes corrélations : 0,81 entre Na⁺ et K⁺ ; 0,90 entre Na⁺ et Mg²⁺ ; 0,88 entre Na⁺ et Ca²⁺ ; 0,88 entre K⁺ et Mg²⁺ ; 0,86 entre K⁺ et Ca²⁺ ; 0,94 entre Mg²⁺ et Ca²⁺ (tab. IV.17). Cl⁻ et SO₄²⁻ montrent également des corrélations supérieures à 0,7 avec ces mêmes espèces. Ce groupement d'ions est confirmé par l'analyse factorielle qui attribue 37,7 % de la variance au facteur neige SH1 (tab. IV.18). Les ions NO₃⁻ et NH₄⁺ se démarquent des espèces précédentes et apparaissent dans les facteurs neige SH2 et SH3, où sont respectivement représentés CH₃SO₃⁻ et C₂O₄²⁻ pour l'un et F⁻ et HCOO⁻ pour l'autre. CH₃COO⁻ ne présente pas de corrélation avec aucun autre ion et se retrouve isolé dans le facteur neige SH4.

- Confirmation des spéciations et associations précédemment établies

La spéciation de certaines espèces chimiques dans la carotte de glace de l'Illimani a déjà été abordée dans De Angelis et al. (2003), au cours de la discussion sur l'enregistrement du signal volcanique. Le calcium et le sodium peuvent être présent dans la neige sous forme de poussières, plus ou moins insolubles : alumino-silicates, argiles, évaporites (gypse CaSO₄ ou halite NaCl) et carbonates. Les auteurs précédents ont proposé la présence de CaSO₄ et de NaCl dans la neige avec un excès de sulfate et de chlorure respectivement noté : SO₄²⁻_{exc} = [SO₄²⁻] - [Ca²⁺] et Cl_{exc}⁻ = [Cl⁻] - [Na⁺], les concentrations étant exprimées en μEq l⁻¹. Notre étude apporte quelques nouvelles preuves en faveur de ces associations. Grâce aux suivis réguliers de neige de surface, nous avons pu montrer un dépôt sec simultané de Ca²⁺ et SO₄²⁻ (sauf en mai 2001) et de Na⁺ et Cl⁻ (cf tab. IV.6) en saison sèche. L'analyse factorielle sur les données des puits profonds a regroupé ces 4 espèces chimiques dans les mêmes facteurs neige SS1 et SH1. Nous regardons la relation de leurs concentrations (fig. IV.35 et IV.36). Les coefficients de corrélation R² déduits de cette relation sont de 0,70 entre Ca²⁺ et SO₄²⁻ et de 0,83 entre Na⁺ et Cl⁻, en saison sèche.

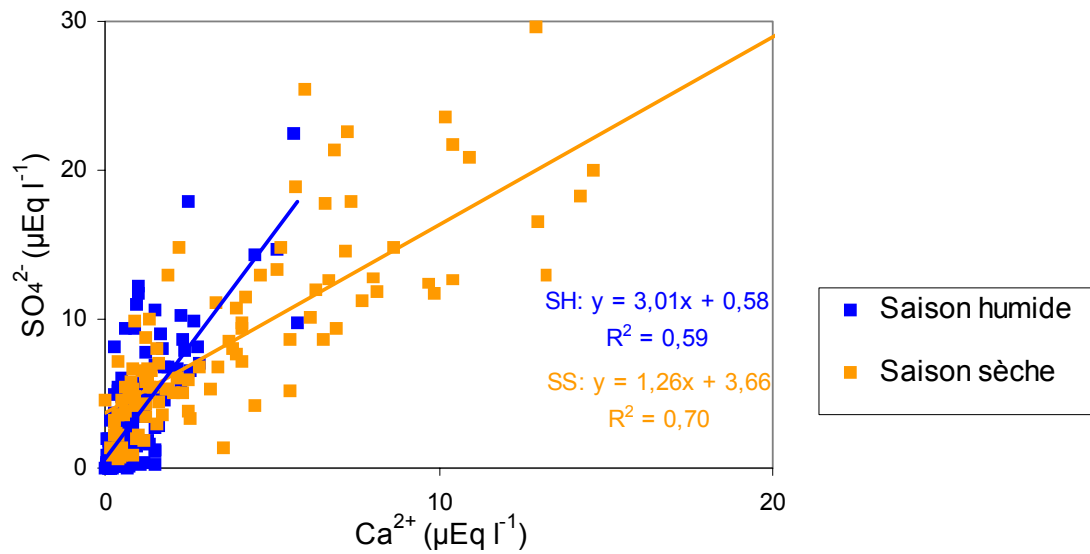


Figure IV.35 : Relation entre Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la neige des puits profonds

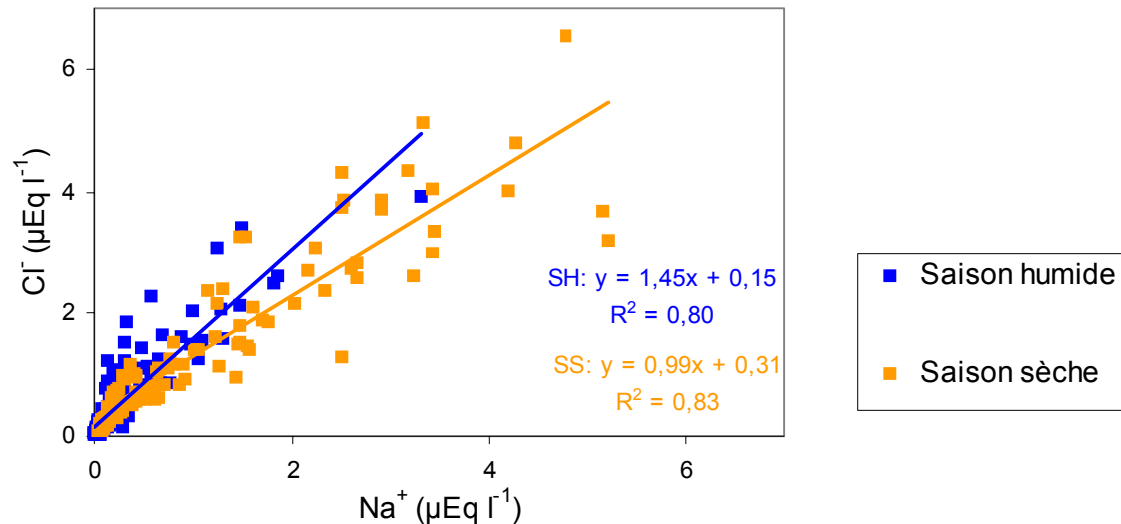
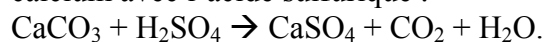


Figure IV.36 : Relation entre Na^+ et Cl^- dans la neige des puits profonds

Les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} se corrélaient mieux en saison sèche qu'en saison humide. Les pentes des droites ajustées $\text{SO}_4^{2-} = f(\text{Ca}^{2+})$ supérieures à 1 montrent qu'il y a du SO_4^{2-} en excès dans la neige (fig. IV.35). La contribution de CaSO_4 au bilan total de SO_4^{2-} est de 45 % en saison sèche tandis qu'elle n'est que de 26 % en saison humide. L'origine de ce gypse ne peut pas être précisée davantage. Les zones évaporitiques de l'Altiplano bolivien et chilien, contiennent du gypse (5 % dans la croûte de surface du salar de Uyuni : *Risacher, 1992a, 1992b*) et peuvent donc émettre directement des microcristaux de gypse. Cependant, cette source de gypse primaire ne paraît pas assez massive pour expliquer les fortes concentrations dans la neige. Dans les Alpes (*Ronseaux and Delmas, 1988*), les poussières sahariennes sont de nature principalement carbonatée mais elles sont attaquées par l'acidité atmosphérique H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , etc..., au cours de leur transport. On peut envisager de même dans la région andine la formation de gypse secondaire par réaction du carbonate de calcium avec l'acide sulfurique :



Il est très difficile à partir de nos seules données, d'identifier les contributions respectives du gypse primaire et du gypse secondaire. La composition chimique des sols érodibles régionaux doit être connue plus précisément. Une autre méthode pourrait être d'étudier l'isotopie du soufre (Ferron, 2004), l'acide sulfurique d'origine volcanique ou anthropique n'ayant pas forcément la même signature isotopique que le sulfate dans le gypse primaire.

En ce qui concerne les concentrations de Na^+ et Cl^- , le rapport Cl^-/Na^+ est supérieur à 1 dans la neige de l'Illimani (fig. IV.36). Cela signifie que si Na^+ peut être entièrement sous forme de NaCl , il existe du Cl^- en excès pouvant avoir une origine différente : HCl volcanique (De Angelis et al., 2003), HCl produit par une attaque de NaCl , HCl produit par pollution (incinération de charbons, plastiques).

- Discussion sur l'acidité

La neige déposée a un bilan ionique positif, donc elle est acide, surtout en saison humide. Plusieurs acides de force différente sont impliqués: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , puis HF et les acides carboxyliques. De Angelis et al. (2003) ont proposé que ce soit H_2SO_4 qui gouverne l'acidité sur l'Illimani. Nous avons comparé la relation des 4 anions majoritaires : SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et HCOO^- avec le bilan ionique qui représente l'acidité équivalente. En fait, nous avons pris $\text{SO}_4^{2-}_{\text{exc}}$ qui est la fraction hors-gypse du sulfate, NO_3^- total, Cl^-_{exc} qui est la fraction hors-halite du chlorure et HCOO^- total. Comme l'acidité est fortement perturbée par les poussières alcalines en saison sèche, seules les données de saison humide ont été utilisées. Nos interprétations se limiteront donc aux masses d'air de saison humide (fig. IV.37)

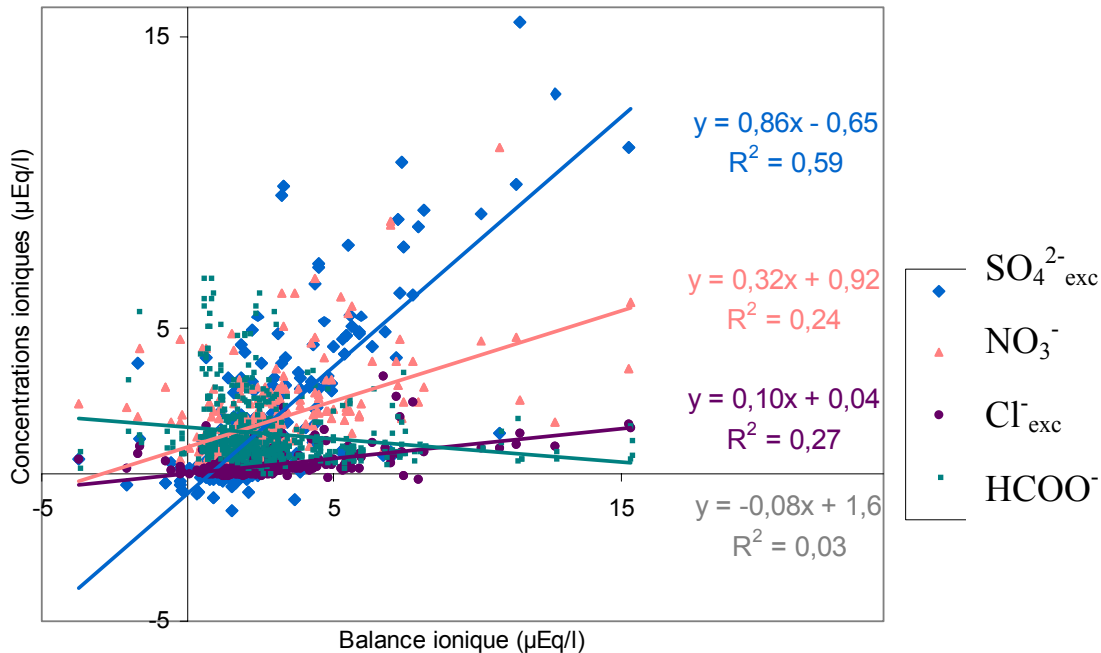


Figure IV.37 : Espèces corrélées au bilan ionique en saison humide

Des 4 espèces représentées, c'est $\text{SO}_4^{2-}_{\text{exc}}$ qui se corrèle le mieux avec le bilan ionique ($R^2 = 0,59$ avec $\text{SO}_4^{2-}_{\text{exc}}$; $R^2 = 0,27$ avec Cl^-_{exc} ; $R^2 = 0,24$ avec NO_3^- et $R^2 = 0,03$ avec HCOO^-). Nos données confirment que c'est bien H_2SO_4 qui gouverne l'acidité. Cependant la pente de la relation précédente, inférieure à 1 ($=0,86$), prouve que ce n'est pas la seule source d'acidité.

HCl et HNO₃ contribuent également à l'acidité totale. Le comportement de HCOO⁻ est inverse : les plus fortes valeurs du bilan ionique correspondent à de très faibles concentrations de cet ion. Une explication est que HCOOH étant un acide faible, il est moins efficacement incorporé dans la neige lorsque celle-ci contient des acides forts (*Legrand et al., 2003*). Les espèces mineures qui ont présenté des comportements volatiles lors des expériences de surface, sont probablement aussi présentes sous leur forme acide HF et HCH₃COO.

- Discussion sur la spéciation de NH₄⁺

NH₄⁺ est une des espèces majoritaires (21,6 % de la charge ionique totale en SS et 21,7% en SH sur fig. IV.34). Le problème est de savoir sous quelle forme il se dépose. Parmi les candidats possibles, HCOO⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻_{exc} représentent les anions prédominants. Nous avons comparé la relation de NH₄⁺ à celles de ces 3 autres espèces (fig. IV.38).

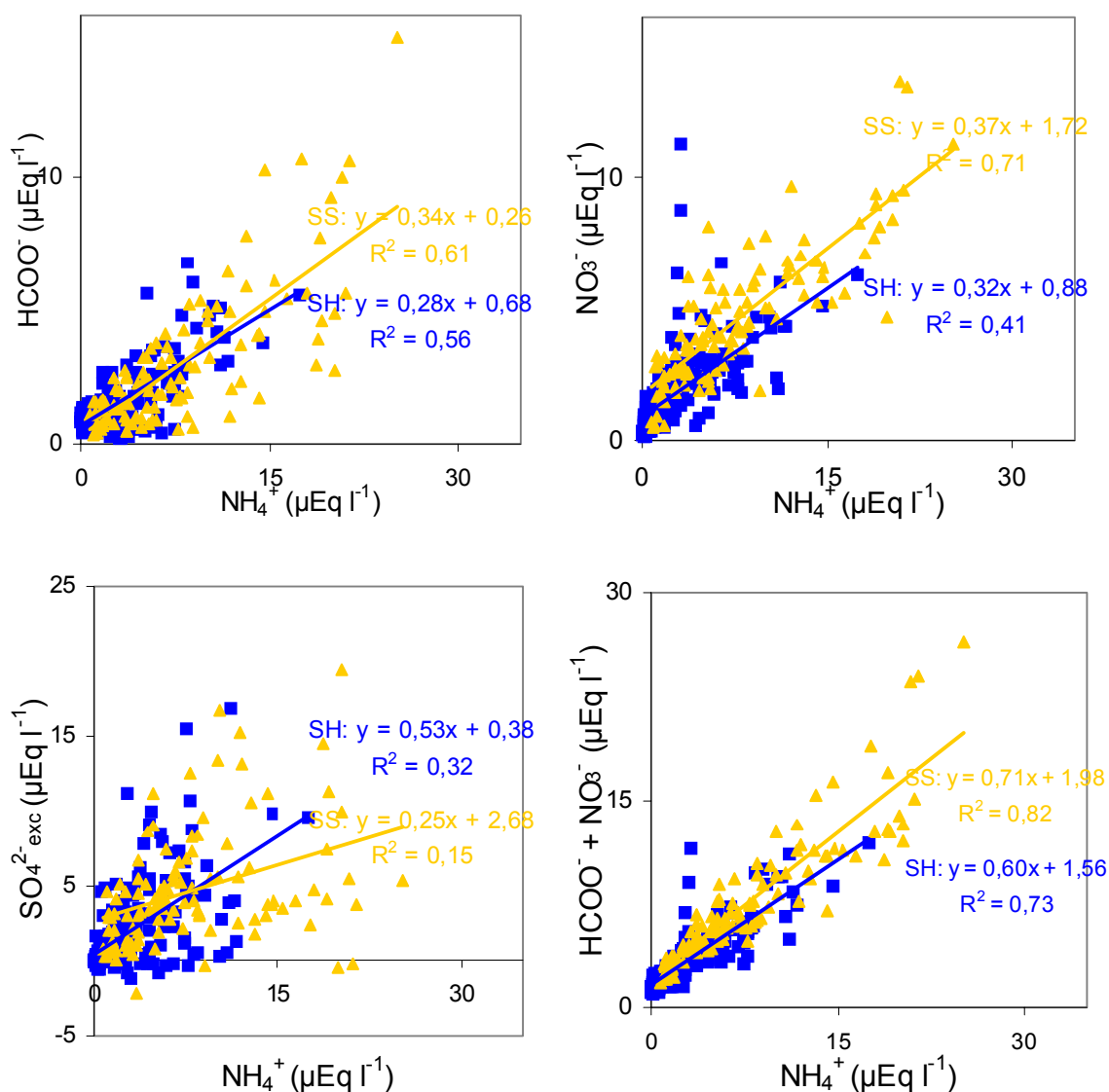


Figure IV.38 : Relations entre NH₄⁺ et différents anions potentiellement associés dans la neige des puits profonds

SS Saison sèche= triangles oranges ; SH Saison humide= carrés bleus

Les corrélations individuelles de NH_4^+ sont moyennes avec HCOO^- et NO_3^- (R^2 entre 0,4 et 0,7) et mauvaises avec SO_4^{2-} (R² de 0,15 en saison sèche et de 0,32 en saison humide) (fig. IV.38). Dans l'analyse factorielle sur la neige de saison humide, NH_4^+ est apparu dispersé dans plusieurs facteurs (cf tab. IV.18) : dans le facteur neige SH3 avec un poids de 0,62 (ce facteur contient aussi HCOO^-), dans le facteur neige SH2 avec un poids de 0,49 (ce facteur contient aussi NO_3^-) et dans le facteur neige SH1 avec un poids de 0,52 (ce facteur contient entre autres SO_4^{2-}). Conformément à ce qui a été recherché sur la carotte de glace (*De Angelis et al., en préparation*), c'est avec l'association $\text{HCOO}^- + \text{NO}_3^-$ (4^{ème} graphique de fig. IV.38) que NH_4^+ corrèle le mieux avec des coefficients de corrélation R^2 de 0,82 en saison sèche et 0,73 en saison humide, signifiant une arrivée simultanée de ces trois espèces. Cependant, les pentes restent inférieures à 1, donc on ne parvient pas à neutraliser toute la quantité de NH_4^+ . Si NH_4^+ est bien majoritairement associé à HCOO^- et NO_3^- , il en reste sans doute une composante résiduelle, en lien avec une fraction de SO_4^{2-} (cette espèce ayant déjà été par ailleurs associée au calcium et à l'acidité équivalente : cf fig. IV.35 et IV.37).

D'autres arguments sont apparus pendant cette thèse, en particulier au cours des prélèvements de neige de surface. NH_4^+ a eu un comportement conservatif sans dépôt sec, de même que pour HCOO^- (en mai 2001 et juin 2002), et NO_3^- et SO_4^{2-} (seulement en mai 2001) (cf tab. IV.2). Les précipitations de février 2002 ont montré une forte variabilité de HCOO^- , NO_3^- et NH_4^+ , avec des concentrations maxima proches des moyennes de saison sèche (cf tab. III.3.7). En mai 2002, nous avons observé un événement de précipitation très enrichi en NH_4^+ et HCOO^- (cf fig. III.3.7).

IV.3.3- Lien entre la composition chimique de la neige et des aérosols

La comparaison de la composition chimique des aérosols de Plataforma Zongo et de la neige de l'Illimani se limite aux saison sèche 2002 et humide 2002-2003, seules périodes de recouvrement des deux types de prélèvements. Nous avons travaillé sur les moyennes des saisons complètes en excluant les données du 4 au 20 novembre 2002. Cette comparaison est délicate à cause :

- de la différence de site : Les deux sites bien que similaires du point de vue de leur situation géographique (cf carte fig. I.4), sont éloignés de 40 km. La composition chimique des précipitations neigeuses prélevées sur l'Illimani et sur un puits profond en octobre 2002 sur le Huayna Potosi ont montré les mêmes espèces dominantes et la même saisonnalité (*Delachaux, 2003*).

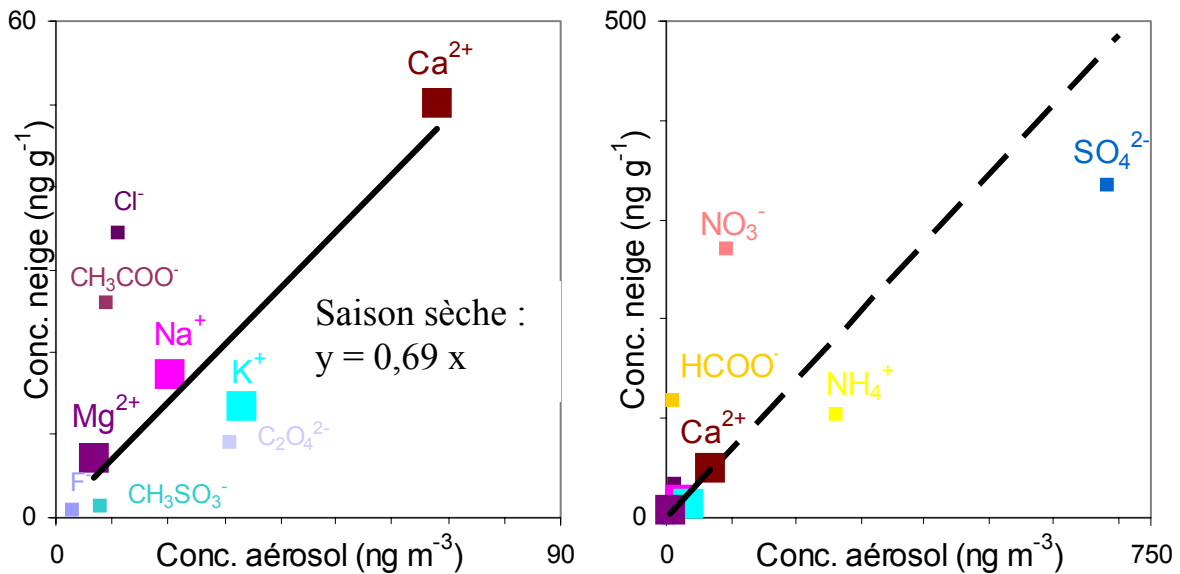
- de la différence d'altitude : Plataforma Zongo est situé 1500 m plus bas où la couverture du sol est très différente et les précipitations sont la plupart du temps sous forme liquide. Delmas and Gravenhorst (1982), ont rapporté que plus l'altitude des prélèvements de précipitations est élevée, plus les échantillons sont acides, ceci étant dû à la présence de poussières alcalines (fraction grossière des aérosols) et de NH_3 près du sol. En altitude, il n'y a pas de neutralisation des composés acides et il peut exister davantage de H_2SO_4 via le volcanisme des Andes.

- de la différence de signal mesuré : Sur l'Illimani, on mesure les espèces chimiques qui se retrouvent finalement piégées dans la neige alors qu'à Plataforma Zongo, on mesure une composante du signal atmosphérique qui est celle présente dans l'aérosol. Les gaz n'ont pas été prélevés et peuvent représenter la fraction dominante pour certaines espèces.

- Comparaison des concentrations moyennes

Dans la présentation des résultats, nous avons pu observer que les espèces majoritaires étaient HCOO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+} avec un bilan ionique positif dans la neige de l'Illimani (cf fig. III.2.5) alors qu'elles étaient SO_4^{2-} et NH_4^+ avec un bilan ionique négatif dans les aérosols de Plataforma Zongo (cf fig. III.4.1). Pour chaque espèce chimique, nous avons reporté les concentrations moyennes mesurées par saison dans les aérosols de Plataforma Zongo et dans la neige de l'Illimani (fig. IV.39).

Saison sèche 2002 :



Saison humide 2002-2003 :

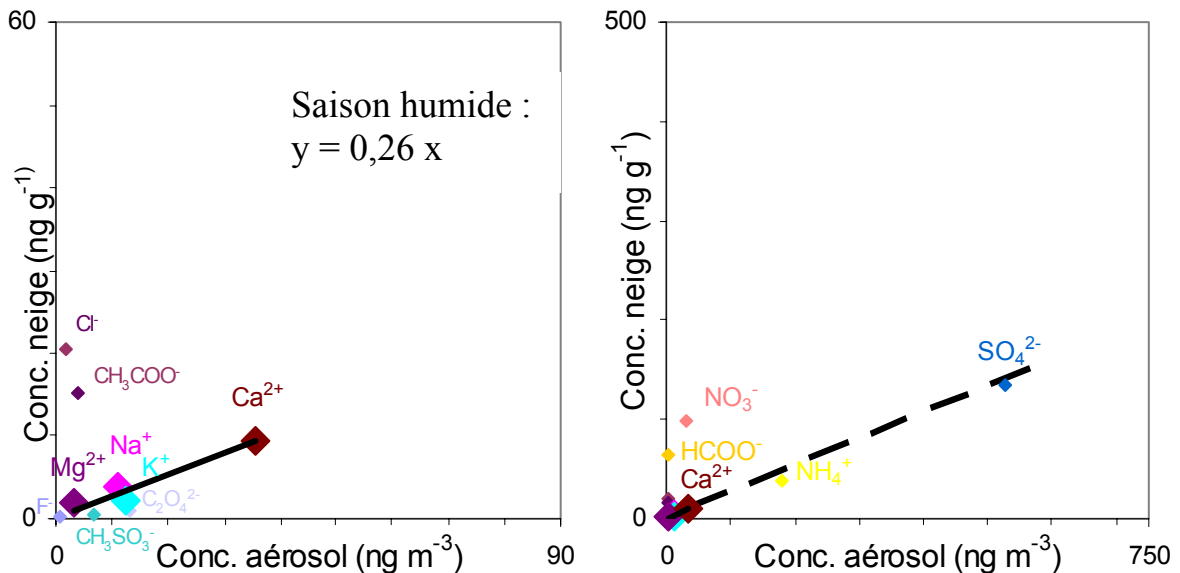


Figure IV.39 : Comparaison des concentrations moyennes dans la neige de l'Illimani et dans les aérosols de Plataforma Zongo en saison sèche et en saison humide

Trait noir= droite ajustée sur Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} ; Tirets= prolongation de cette droite

Les ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} sont pris comme référence car ce sont les marqueurs les plus comparables entre les deux types de prélèvements. Leur comportement est plus simple : ils sont présents uniquement dans l'aérosol primaire et n'existent pas sous forme gazeuse. Cependant, en saison sèche, comme nous l'avons déjà signalé, lorsque les vitesses de vent sont supérieures à 5 m s^{-1} , seules les particules de taille inférieure à $4,5 \mu\text{m}$ (cf tab. II.7) ont été théoriquement collectées de façon efficace par notre dispositif. De plus, nous avons vu qu'ils pouvaient avoir une origine locale, en lien par exemple avec la différence de couverture du sol des deux sites et la présence du lac de barrage de Plataforma Zongo (cf événements « CaCO_3 »). Les droites ajustées sur les 4 points Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} (ajustement linéaire sans ordonnée à l'origine) sont appelées « droites de lessivage ». Leurs pentes donnent à titre indicatif les facteurs de lessivage : $0,69 \text{ m}^3$ d'air lessivés par g de neige en saison sèche et $0,26 \text{ m}^3$ en saison humide. Cette différence est liée au fait que les précipitations sont plus abondantes et l'atmosphère plus fréquemment lessivée en saison humide qu'en saison sèche. La sublimation a de plus tendance à rendre la neige de saison sèche plus concentrée. Cependant, ces estimations sont au dessous de la valeur réelle. En effet, étant donnée la différence d'altitude, il est probable que les concentrations en aérosols (et en particulier celles de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) sur l'Illimani même, soient inférieures à celles de Plataforma Zongo.

Si toutefois on considère que ces droites de lessivage sont fiables, on peut discuter la position des autres ions :

- Les ions SO_4^{2-} et NH_4^+ se situent dans le prolongement de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} en saison humide, ce qui signifie que leurs concentrations dans l'aérosol sont compatibles avec celles de la neige. L'ion F^- que l'on avait supposé plutôt sous forme gazeuse HF, est présent dans l'aérosol dans des concentrations faibles mais relativement comparables à celles mesurées dans la neige. Une hypothèse est qu'il ait pu se fixer sur des particules minérales riches en Ca^{2+} par exemple.

- Certaines espèces apparaissent relativement plus abondantes dans l'aérosol que dans la neige. Il s'agit de SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ en saison sèche et de CH_3SO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ toute l'année. Ces écarts peuvent s'expliquer de deux manières différentes : soit un sur-échantillonnement de ces espèces dans l'aérosol, soit un sous-échantillonnement de ces mêmes espèces dans la neige. Dans le premier cas, il peut exister des sources locales d'aérosols à Plataforma Zongo. En saison sèche, en l'absence de convection, les aérosols émis près de la surface restent isolés de la troposphère libre. Tel est le cas lors de la fête de San Juan, où les aérosols issus des combustions (dont K^+ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) sont confinés dans la couche limite et n'atteignent pas l'Illimani (cf fig. IV.24). Dans le second cas, il faudrait comprendre les mécanismes d'incorporation des aérosols dans la neige andine et leur efficacité. Pour CH_3SO_3^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, nous avons observé au cours des expériences de surface des pertes post-dépôt, ce qui pourrait expliquer des concentrations trop « faibles » dans la neige.

- Au contraire, on constate que les ions CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- et NO_3^- que l'on trouve en abondance dans la neige sont peu collectés sur les filtres d'aérosols. Cela peut signifier qu'ils sont principalement sous forme gazeuse (donc théoriquement pas échantillonnés par notre dispositif) ou présents sous forme d'espèces partiellement réversibles (ex : NH_4NO_3). Nous avons calculé leurs concentrations atmosphériques théoriques, celles qui expliqueraient les concentrations mesurées dans la neige, puis la contribution réelle de la fraction aérosol mesurée de ces ions, noté %Aérosol.

$$\text{Conc. atm. théorique} = \frac{\text{Conc. neige mesurée}}{\text{Facteur de lessivage}} \quad \text{et} \quad \% \text{ Aérosol} = \frac{\text{Conc. aérosol mesurée}}{\text{Conc. atm. théorique}} * 100$$

Les résultats de % Aérosol sont les suivants :

Saison Sèche: $\text{CH}_3\text{COO}^- = 23,9 \%$; $\text{HCOO}^- = 5,9 \%$; $\text{Cl}^- = 21,8 \%$ et $\text{NO}_3^- = 23,1 \%$.

Saison Humide: $\text{CH}_3\text{COO}^- = 2,1 \%$; $\text{HCOO}^- = 1,2 \%$; $\text{Cl}^- = 6,8 \%$ et $\text{NO}_3^- = 8,1 \%$.

Ces chiffres restent hypothétiques tant que l'on n'a pas prélevé et mesuré la fraction gaz.

- Comparaison de la saisonnalité

Dans le but de mieux connaître le lien entre la neige et l'aérosol, nous avons comparé les rapports de saisonnalité Saison Sèche / Saison Humide des deux séries de données (fig. IV.40). Pour la neige, afin de s'affranchir de la saisonnalité due à la différence d'accumulation nette, ces rapports ont été calculés à partir des quantités déposées. Nous rappelons que dans la neige de l'Illimani, le rapport des concentrations totales de saison sèche sur celles de saison humide était de 2,5 (cf tab. III2.3 et fig. III2.5) cependant que les quantités déposées au cours de chacune de deux saisons étaient semblables (cf tab. III2.4 et fig. III2.6).

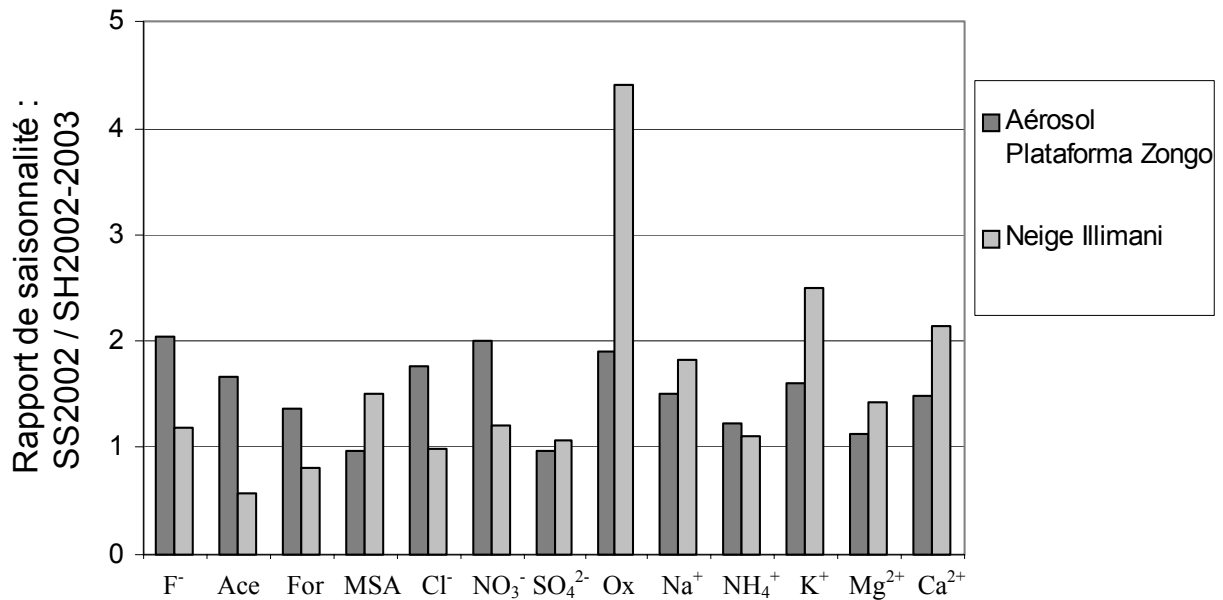


Figure IV.40 : Rapports de saisonnalité chimique Saison Sèche / Saison Humide pour l'année 2002-2003

Il s'agit du rapport des concentrations saisonnières moyennes pour les aérosols et du rapport des quantités déposées par saison pour la neige

Ace= CH_3COO^- , For= HCOO^- , MSA= CH_3SO_3^- , Ox= $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

La saisonnalité est marquée avec des rapports de saisonnalité compris entre 1 et 4, conformes à un rapport moyen de 2 observé dans des précipitations au dessus de l'Amazonie Centrale (Talbot et al., 1990). Cependant, ces rapports restent faibles par rapport à ceux des Alpes par exemple. Au col du Dôme (Preunkert, 2001), dans des puits de neige couvrant la période 1997-2000, ont été observés des rapports de saisonnalité été / hiver (rapports des concentrations) de 4,3 (CH_3COO^-) ; entre 6 et 9 pour Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; autour de 15 pour les cations minéraux et un maximum de 50 pour NH_4^+ . Ceci est fréquemment observé pour la plupart des sites de moyenne latitude (Lyons et al., 1991), sauf cas exceptionnels, comme par exemple sur le Colle Gniefeti dans le massif du Mont Rose (Haeberli et al., 1983) où le vent

très fort en hiver empêche ou efface une partie importante du dépôt. Dans l'aérosol, le rapport de saisonnalité varie entre 5 et 10 selon les ions (*Preunkert et al., 2002*). L'origine de la saisonnalité des concentrations dans la neige des Alpes est à relier avec le régime des précipitations. En été, l'échauffement des couches d'air dans les vallées provoque des précipitations convectives chargées en particulier de polluants (*Schwikowski et al., 1999 ; Preunkert, 2001*). En hiver, en l'absence de brassage atmosphérique, ces sites sont influencés par la troposphère libre et les concentrations dans la neige sont très faibles. Sur l'Illimani, ce sont essentiellement les masses d'air d'origine amazonienne qui vont déverser leur humidité (*Hoffmann et al., 2003*). La convection a lieu en saison humide mais le fort lessivage de l'atmosphère rend les concentrations très faibles. Les grosses particules du sol local, « collées » à la surface par l'humidité, seront moins érodibles.

Les rapports de saisonnalité des aérosols sont très similaires à ceux de la neige pour SO_4^{2-} et NH_4^+ , proches de 1. Cette absence de saisonnalité est peut être accidentelle pour SO_4^{2-} au cours de cette année 2002-2003. Nous rappelons en effet que dans la neige, la saisonnalité de SO_4^{2-} était beaucoup plus forte en 2001-2002 qu'en 2002-2003 (cf fig. III2.8). Les rapports de saisonnalité sont plus élevés pour F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , Cl^- et NO_3^- . Pour ces espèces, la fraction aérosol étant probablement minoritaire par rapport à la fraction gazeuse dans l'atmosphère, nos interprétations restent limitées. Les rapports de saisonnalité sont légèrement plus forts dans la neige pour Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . Une des explications possibles est que l'on échantillonne moins bien les grosses particules sur les filtres à aérosols en saison sèche à cause du vent. L'écart le plus important apparaît pour $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ avec un rapport de saisonnalité de 1,9 dans l'aérosol et de 4,4 dans la neige. Si ce rapport avait été calculé sur la deuxième moitié de la saison sèche (Août- Septembre- Octobre) pour les aérosols, on aurait obtenu une valeur de 3,4 davantage compatible avec la neige. Par ailleurs, le rapport de saisonnalité dans la neige est peut-être faussé par des pertes post-dépôt de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, similaires à celles que nous avons observé en février 2002, en saison humide.

- Comparaison des enregistrements détaillés de SO_4^{2-}

Nous avons comparé l'évolution fine des concentrations chimiques de SO_4^{2-} dans l'aérosol et dans la neige afin de voir si on retrouve le signal atmosphérique dans la neige. Nous avons choisi cette espèce car c'est une des espèces majoritaires, qui est un marqueur déjà reconnu (volcanisme en particulier) dans la carotte de glace de l'illimani (*De Angelis et al., 2003*), qui ne présente pas de phénomènes post-dépôt dans la neige, dont la forme principale dans l'atmosphère est l'aérosol (pas de forme gazeuse) et dont les concentrations moyennes à Plataforma Zongo et sur l'illimani sont compatibles entre elles (cf fig IV.38). Le choix de SO_4^{2-} se justifie aussi ses fortes variations inter- et intra-saisonnières, facilement repérables. En particulier dans la neige des puits profonds, les fortes concentrations de sulfate en milieu de saison humide 2002-2003 (cf * sur fig IV.13), accompagnées de pics simultanés de Cl^- (cf fig. C.5) et d'acidité équivalente (cf fig. C.14), sont le possible témoin d'une éruption volcanique locale (déjà discuté sur fig III2.6). Que se passe-t-il dans l'aérosol au même moment ? Les deux enregistrements en SO_4^{2-} (aérosol et neige) ont été représentés l'un en dessous de l'autre (fig. IV.41). Si la chronologie de l'enregistrement dans l'aérosol est précise car imposé par l'expérimentateur, celle de l'enregistrement dans la neige dépend de l'accumulation sur le glacier. Pour une datation approximative, nous avons utilisé le découpage mensuel issu du « profil du régime de précipitations » équivalent sur l'illimani (cf fig IV.12).

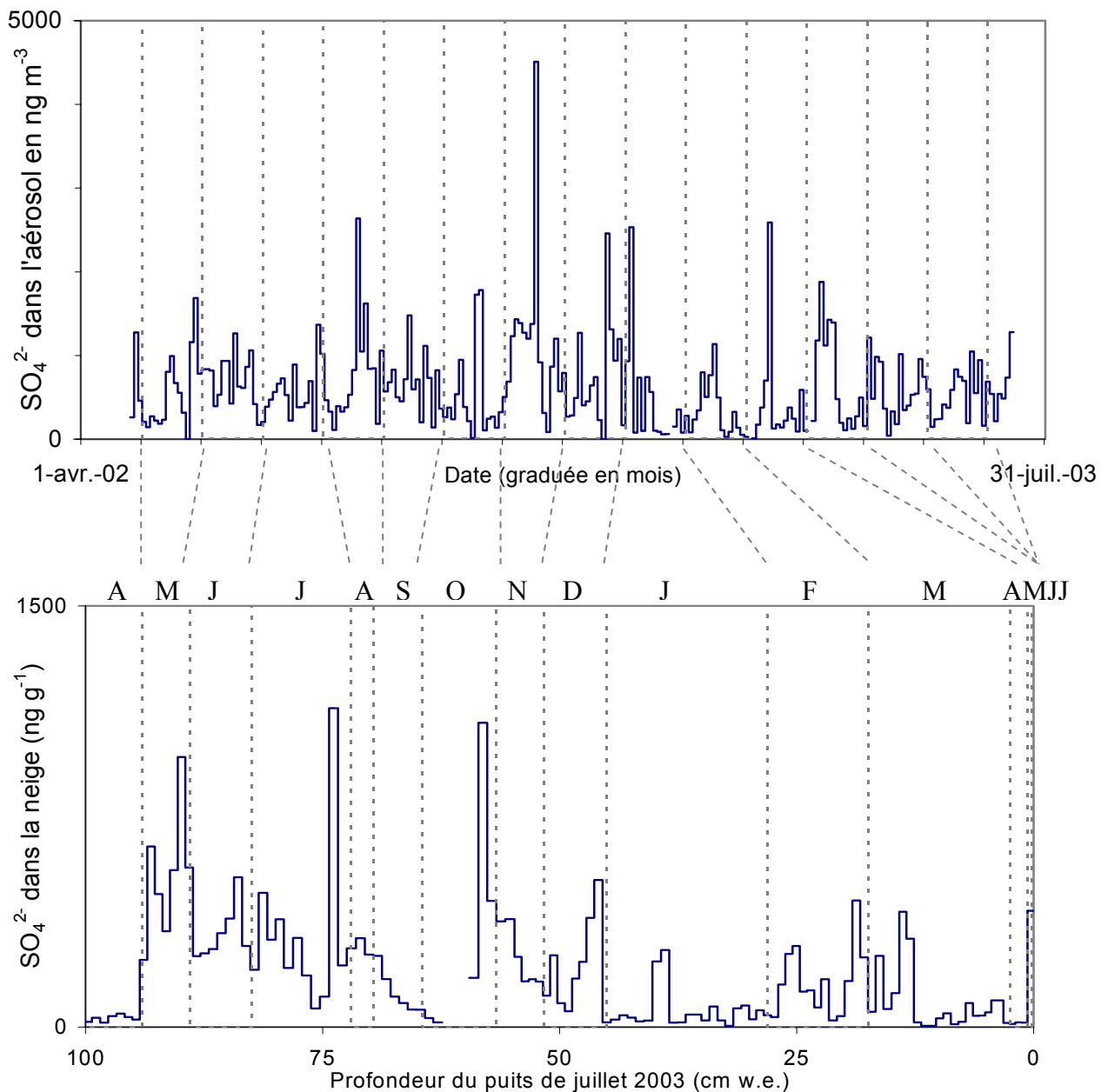


Figure IV.41 : Comparaison des enregistrements détaillés de SO_4^{2-} dans l'aérosol et dans la neige sur la période de recouvrement des prélèvements (mai 2002- juillet 2003)
Le découpage mensuel de la neige du puits de juillet 2003 est celui déduit de fig. IV.12.

En saison sèche, les deux enregistrements sont assez différents. Dès le mois de mai, les concentrations en SO_4^{2-} sont très fortes sur l'illimani dans la neige du puits de juillet 2003 alors qu'elles sont plutôt faibles au même moment dans l'aérosol à Plataforma Zongo. De manière générale, il est difficile en SS 2002 de relier chaque pic de concentration dans la neige à un pic équivalent dans l'aérosol, même en supposant une erreur de datation relative de la neige. Réciproquement les pics ponctuels de concentrations dans l'aérosol ne se retrouvent pas non plus dans la neige. Ceci est encore plus net pour l'ion Na^+ , où les événements NaCl discutés dans l'aérosol ne sont pas visibles dans la neige (cf fig. E.9)). Ils ont pu s'être dilués ou bien ne pas s'être enregistrés du tout. Pendant le début de SS 2003, les mois de mai-juin-

juillet très secs sont résumés dans le premier cm de neige. La variabilité des concentrations visible dans l'aérosol pendant ces 3 mois est perdue. En saison sèche, l'absence de précipitations écrase le signal de la neige. L'absence de convection est un obstacle au mélange des couches atmosphériques. L'information enregistrée sur le glacier peut être découplée de celle présente dans la vallée.

On s'attend à avoir un meilleur enregistrement en saison humide. A Plataforma Zongo, le mois de novembre 2002 est marqué par les événements CaCO_3 . Notre interprétation leur attribue une origine locale en lien avec la vidange du lac. En conséquence, leur absence dans la neige de l'Illimani semble normale. Les mois de janvier-février-mars ont été particulièrement humides. La convection a alors permis le brassage de l'atmosphère. Les pics enregistrés dans la neige du puits de juillet 2003 et attribués au volcanisme trouvent cette fois des pics équivalents dans l'aérosol. L'enregistrement semble donc correct à partir du moment où il y a suffisamment d'accumulation.

- Comparaison de l'enregistrement des événements de feux

Nous avons proposé l'hypothèse qu'un signal de combustion soit exprimé dans la composition chimique à Plataforma Zongo par le facteur aérosol SS1, qui réagit ponctuellement aux événements San Juan et reproduit à plus long terme la courbe d'évolution des feux de biomasse dans l'état de Rondônia (cf fig. IV.27). Ces deux informations ont-elles également été enregistrées dans la neige des puits profonds de l'Illimani ? Ce facteur aérosol SS1 rassemble la plupart des espèces organiques autour de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (cf tab. IV.10). Dans la neige de l'Illimani, seules trois espèces organiques ont été mesurées. A l'issue de l'analyse factorielle, elles apparaissent dans des facteurs neige séparés, en raison des phénomènes post-dépôt affectant ces espèces. L'ion K^+ qui apparaissait lié aux espèces organiques dans les mesures d'aérosol en saison sèche, est quant à lui, principalement lié à Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et au dépôt terrigène dans la neige de l'Illimani. Nous avons testé la possibilité d'utiliser l'ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ comme un marqueur des feux.

- Signal de San Juan :

Le 24 juin 2003, lors de la célébration de San Juan 2003, un fort signal de combustion a été enregistré dans les aérosols avec en particulier une concentration de 313 ng m^{-3} en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, la plus forte valeur de toute la base de données sur 2002-2003. Sur l'Illimani, nous avons pu faire un prélèvement de neige pendant la mission de juillet 2003. Etant donnée l'absence de précipitation entre le 20 juin et le 13 juillet, date du prélèvement de neige, ce signal de combustion s'il s'est enregistré sur le glacier doit se situer dans les premiers millimètres de la surface. Nous avons effectivement observé dans l'échantillon de surface prélevé avec une résolution de 0,5 cm (cf paragraphe III.3.6), un pic de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ atteignant une très forte concentration de $70,7 \text{ ng g}^{-1}$. Cependant de nombreuses espèces montrent un tel pic (cf fig. D.10) en lien avec la forte sublimation et le dépôt sec qui se produisent en début de saison sèche. Le vent a également pu éroder ou redistribuer le signal. La difficulté de la comparaison vient du fait que le prélèvement d'aérosol du 24 juin 2003 représente 2 jours alors que les 0,5 cm de neige de juillet 2003 représente au moins plus de 23 jours (et même probablement tout le début de la saison sèche 2003). Pour savoir si le pic de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans la neige de surface de juillet 2003 était dû à un apport ponctuel lié à la fête de San Juan, nous avons comparé les rapports de cet ion aux autres ions, espèces volatiles exclues, dans l'aérosol aux dates exactes de San Juan en 2002 et 2003 et dans la neige avant et après San

Juan. Nous avons utilisé la neige de surface de juin 2002, juste avant San Juan 2002 et la neige de surface de juillet 2003, juste après San Juan 2003 (tab. IV.19).

Tableau IV.19 : Rapports des concentrations de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ à celles de différents ions (rapport de μEq) avant, pendant et/ou après les fêtes de San Juan 2002 et 2003, dans les aérosols de Plataforma Zongo et/ou dans la neige de surface de l'Illimani

Prélève- -ment	Date	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / F^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / CH_3SO_3^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / SO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / Na^+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / NH_4^+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / K^+	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / Mg^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ / Ca^{2+}
Aérosols Plataforma Zongo	24 juin 2002 (San Juan 2002)	7,2	12,1	0,1	3,7	0,1	0,7	1,8	0,3
	24 juin 2003 (San Juan 2003)	11,9	15,6	0,3	8,9	0,1	0,4	2,6	0,9
Neige de surface Illimani	14 juin 2002 (avant San Juan 2002)	1,0	7,7	0,02	0,11	0,02	0,18	0,12	0,02
	13 juillet 2003 (après San Juan 2003)	2,3	10,7	0,03	0,10	0,06	0,20	0,13	0,03

Le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} / \text{Na}^+$ est largement supérieur à 1 pour les événements San Juan enregistrés dans l'aérosol. En supposant que la neige du 14 juin 2002 soit représentative d'un milieu de saison sèche, celle-ci devrait se retrouver légèrement enrichie en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par rapport à Na^+ , après l'apport dû à San Juan. Or, le rapport dans la neige de juillet 2003 est le même que celui de juin 2002. Le même raisonnement inverse aurait pu être tenu pour le rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} / \text{NH}_4^+$ qui aurait dû diminuer entre la neige d'avant et la neige d'après San Juan, en raison du rapport $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} / \text{NH}_4^+$ largement inférieur à 1 lors des événements San Juan dans l'aérosol. En conséquence, le pic de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ observé sur l'Illimani en juillet 2003 dans la neige de surface n'est pas dû au dépôt des aérosols émis pendant la fête de San Juan. Une explication possible pourrait être encore le mauvais transfert des aérosols entre la couche limite et la troposphère libre en saison sèche. En effet, en l'absence de précipitations donc de convection pendant cet épisode, la pollution s'est visiblement concentrée dans la couche limite et n'a pas atteint le glacier (cf photo de San Juan 2004 : fig. IV.24).

-Signal des feux de biomasse :

Les combustions de type San Juan sont de toute façon des événements ponctuels qui se seraient retrouvés très dilués dans la neige, à une résolution d'échantillonnage de 2 cm. Plus intéressant au niveau paléo-environnemental est le lien éventuel à plus long terme entre $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et les feux de biomasse en Amazonie. Pour étudier cela, nous avons reporté sur des graphes les teneurs en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans l'aérosol et dans la neige en fonction du nombre de feux dans l'état de Rondônia (fig. IV.42 et IV.43). Les dates des feux ont été décalées de 6 jours conformément au temps de transport supposé (cf fig. IV.27). Le pas de temps utilisé pour le calcul des concentrations moyennes dans l'aérosol est la semaine alors qu'il est le mois pour le calcul des quantités déposées dans la neige. La datation mois par mois du profil des puits profonds sur l'Illimani est approximative, elle a été obtenue à partir du « profil du régime de précipitation » équivalent sur l'Illimani (cf fig. IV.12).

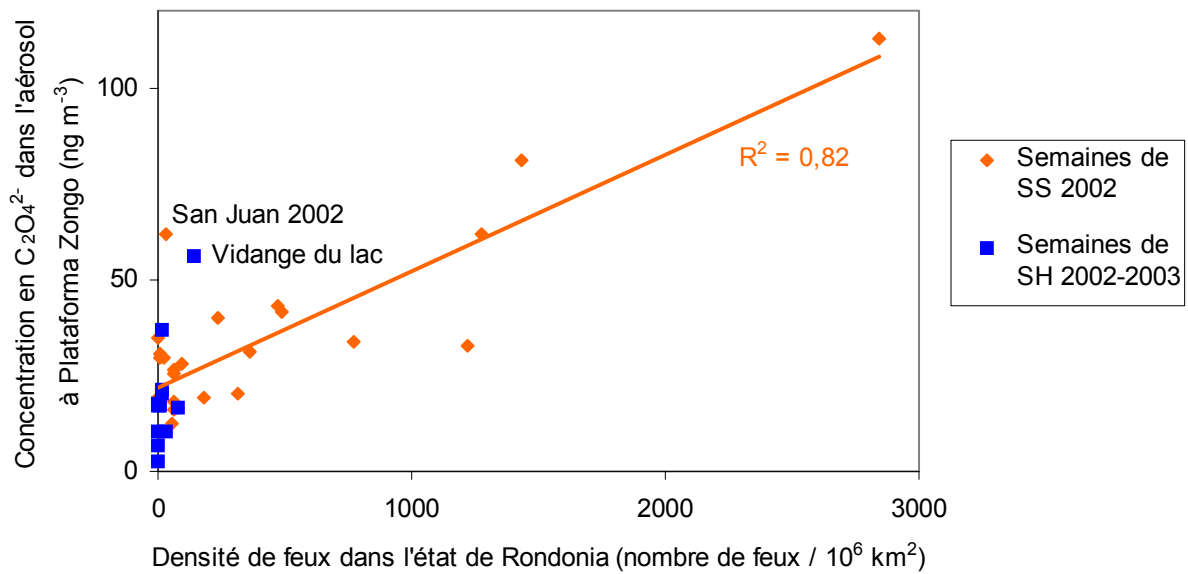


Figure IV.42 : Lien entre $C_2O_4^{2-}$ dans l'aérosol à Plataforma Zongo et les feux de biomasse

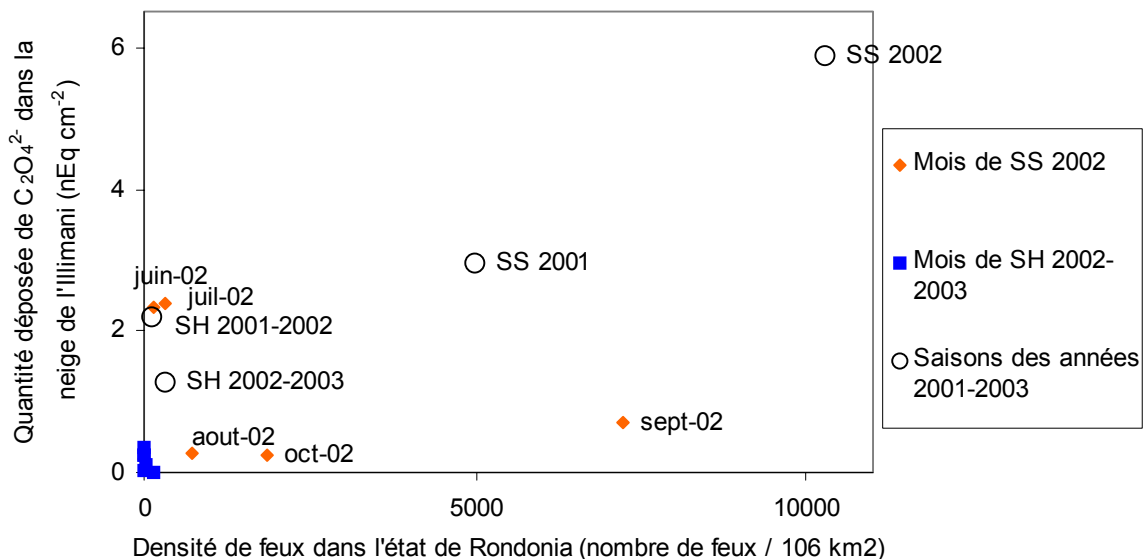


Figure IV.43 : Lien entre $C_2O_4^{2-}$ dans la neige de l'Illimani et les feux de biomasse

A Plataforma Zongo, les concentrations en $C_2O_4^{2-}$ sont faibles en saison humide où elles représentent le bruit de fond de l'aérosol biogénique naturel et d'autant plus fortes en saison sèche que le nombre de feux dans l'état de Rondônia a été important (fig. IV.42). Les deux seules valeurs « anormales » sont celles qui correspondent à la fête de San Juan en juin 2002 et à la période où le niveau du lac était au minimum en novembre 2002. Le coefficient de corrélation de 0,82 obtenu sur les 23 points de saison sèche suggère que $C_2O_4^{2-}$ peut à lui seul être considéré comme un bon marqueur des feux de biomasse dans cette région.

Sur l'Illimani, avec le découpage mensuel approximatif utilisé, les plus fortes quantités déposées de $C_2O_4^{2-}$ en 2002-2003 se trouvent dans la neige qui correspond aux mois de juin et juillet, alors qu'elles restent modestes en août- septembre- octobre qui est la pleine saison des feux (fig. IV.43). Le signal des feux qui est présent à Plataforma Zongo, ne semble pas s'enregistrer sur l'Illimani à cette échelle de temps. L'hypothèse d'un mauvais transfert de

l'information de la vallée au glacier, c'est-à-dire de la couche limite à la troposphère libre, se heurte ici au fait que les précipitations (et donc la convection) ont été conséquentes cette année-là, en particulier en septembre- octobre. Nous avons vu par ailleurs que $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pouvait présenter des phénomènes de pertes post-dépôt. Cependant, à l'échelle annuelle, on remarque que la saison sèche complète SS 2001 qui a été moitié moins chargée en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ que SS 2002, a justement été le siège de moitié moins de feux qu'en SS 2002 (fig. IV.43). Le signal des feux pourrait-il malgré tout s'enregistrer à l'échelle annuelle ? Le faible nombre de points ne nous permet pas d'argumenter davantage.

IV.3.4- Bilan sur les sources des espèces chimiques mesurées

Les informations tirées des analyses statistiques (matrices de corrélation et analyses factorielles) sont différentes pour l'aérosol à Plataforma Zongo et pour la neige de l'Illimani. L'enregistrement de l'aérosol est absolu (on connaît la date exacte), continu (on mesure la composition chimique de toutes les masses d'air présentes) et linéaire (chaque événement a le même poids) alors que celui de la neige est relatif (on ne connaît la date que par rapport à des repères), discontinu (on n'enregistre que l'information qui s'est effectivement déposée) et non linéaire (une épaisseur de neige de 1 cm ne représente pas le même laps de temps selon sa position dans le profil). Pour ces raisons, la composition chimique des aérosols permet de remonter aux différentes sources d'ions alors que celle de la neige est plutôt le reflet des phénomènes de dépôt et post-dépôt, au moins en saison sèche.

Les associations d'espèces découlant de cette étude, ou inspirées des travaux en cours sur la carotte de glace (*De Angelis et al., en préparation*) permettent de faire des hypothèses sur les spéciations chimiques.

Tableau IV.20 : Bilan des spéciations chimiques supposées

	Neige Illimani	Aérosols Plataforma Zongo
$\text{F}^- *$	HF	
$\text{CH}_3\text{COO}^- **$	HCH_3COO	
HCOO^-	NH_4HCOO , HCOOH	
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- *$, $**$	$\text{HCH}_3\text{SO}_3 ?$	
Cl^-	NaCl , HCl	NaCl
NO_3^-	NH_4NO_3 , HNO_3	
SO_4^{2-}	CaSO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} *$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 ?$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 ?$
Na^+	NaCl	NaCl , Na_2SO_4 ou $\text{Na}_2\text{CO}_3 ?$
NH_4^+	NH_4HCOO , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
K^+	$\text{KCl} ?$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 ?$
$\text{Mg}^{2+} *$	$\text{MgSO}_4 ?$	$\text{MgCO}_3 ?$
Ca^{2+}	CaSO_4	CaCO_3

* forte incertitude de mesure car concentrations proches des limites de détection

** forte incertitude de mesure en raison d'interférences possibles avec d'autres ions

Les spéciations sont fondamentalement différentes entre les deux sites à cause des différences d'acidité, d'altitude et de type de prélèvement. La neige présente un bilan ionique

positif donc plutôt acide alors que l'aérosol présente un bilan ionique négatif donc plutôt alcalin. La neutralisation par les poussières alcalines et NH_3 est plus importante près de la surface du sol (*Delmas and Gravenhorst, 1982*) plutôt qu'en altitude sur le glacier. En saison sèche, l'absence de convection bloque le mélange des couches atmosphériques. De plus, des ions initialement émis sous forme acide HCH_3COO , HCOOH , HCl et HNO_3 ont été incorporés dans la neige mais n'ont pas été échantillonnés dans l'aérosol. Les pertes post-dépôt de CH_3SO_3^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans la neige de surface laissaient penser que si ces pertes étaient dues à une volatilisation, ces deux espèces puissent être sous forme acide. Cependant leur forte représentation dans l'aérosol les place plutôt dans la fraction particulaire. L'association de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ avec K^+ en saison sèche (dans le facteur aérosol SS1) pourrait être une possibilité. Dans la neige, SO_4^{2-} est principalement associé à Ca^{2+} et au bilan ionique alors qu'il semble exclusivement relié à NH_4^+ dans l'aérosol. Dans la neige ce dernier ion a le même comportement que HCOO^- et NO_3^- , suggérant leur arrivée commune.

Le travail sur les prélèvements atmosphériques doit être affiné à Plataforma Zongo. L'utilisation d'impacteurs permettrait de distinguer les aérosols selon leur taille. Des prélèvements simultanés de gaz permettraient de mieux connaître les espèces acides et la partition gaz-particule pour NO_3^- et HCOO^- en particulier. Pour s'affranchir de la différence de site, la mise en place en parallèle d'un dispositif automatique de prélèvements d'aérosols (*Preunkert et al., 2002*) directement sur le site de l'Illimani est envisagée.

Par rapport aux sources potentielles attendues sur l'Illimani (cf fig. I.13), certaines sont plus ou moins bien exprimées dans la neige ou dans l'aérosol (tab. IV.21).

Tableau IV.21 : Sources attendues et réellement exprimées

Sources	Neige Illimani	Aérosols Plataforma Zongo
Océan	Influence supposée faible	Influence supposée faible
Sols	Visible par le fort dépôt sec des cations minéraux en saison sèche	Arrivées de NaCl : facteur aérosol SS2 Production (locale) de CaCO_3 : facteur aérosol SH1
Amazonie : activité biogénique naturelle et feux de forêts	Perturbée pour les espèces organiques par les effets post-dépôt Masquée pour K^+ par les forts apports terrigènes	Bruit de fond d'espèces organiques : facteur aérosol SH2 Signal des feux visible par les événements oxalate et le facteur aérosol SS1
Volcans	Enregistrement possible d'une éruption locale en SH2002-2003	Enregistrement identique
Anthropique	Voir tendances sur la carotte de glace (<i>De Angelis et al., en préparation</i>)	Pas d'augmentation significative de SO_4^{2-} par rapport à Chacaltaya, 1977 (<i>Adams et al., 1980</i>) Pollution importante de l'air lors de la fête de San Juan

Malgré les arrivées brutales de NaCl dans l'aérosol et son dépôt sec marqué dans la neige, la source océanique paraît peu probable en raison de l'altitude trop élevée des glaciers andins et de l'inversion thermique qui bloque les masses d'air humides sur la côte du Chili (cf fig. I.6). Une contribution des « salars » est plus probable. Du gypse CaSO_4 est clairement

observé dans la neige, bien que son origine primaire ou secondaire ne soit pas élucidée. Sur le site de Plataforma Zongo, la vidange et les variations du niveau du lac occasionnent une forte production saisonnière de CaCO_3 . La source amazonienne est exprimée par les espèces organiques aussi bien en saison sèche qu'en saison humide. La contribution des feux de biomasse est claire dans l'aérosol de saison sèche à Plataforma Zongo, par le facteur aérosol SS1 et en particulier par les concentrations en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Cependant, ce marqueur ne semble pas être valide dans la neige, tout au moins à l'échelle de l'événement. La source volcanique n'a pas pu être clairement identifiée, étant donnée l'absence d'éruptions volcaniques globales majeures. La fin de la SH2002-2003 a été marquée par des fortes concentrations en SO_4^{2-} dans la neige et dans l'aérosol, possible marqueur d'une éruption locale. Dans la carotte de glace, la contribution anthropique est accessible en étudiant les variations des flux ioniques depuis la période pré-industrielle (*De Angelis et al., en préparation*). Une pollution liée à l'activité minière a été déduite de l'analyse des éléments traces (*Correia et al., 2003a, 2003b*) et supposée d'après l'évolution du bruit de fond des isotopes du soufre (*Ferron, 2004*). Pour les prélèvements d'aérosols, nous avons un niveau de comparaison : celui de Chacaltaya en 1977 (*Adams et al., 1980*). Dans la limite de la fiabilité des mesures et des différences de protocoles et de site (cf tab. III4.6), les concentrations atmosphériques de SO_4^{2-} ne semblent pas avoir sensiblement augmenté (cf tab. III4.7), malgré le doublement du trafic automobile à La Paz de 1990 à 1999. Par ailleurs, une forte contamination de l'air par combustion a été observée ponctuellement lors des 2 célébrations de la fête de San Juan. Ces événements ne semblent pas s'être enregistrés dans la neige des puits profonds de l'Illimani, en raison de l'absence de convection vers la haute troposphère pendant ces deux épisodes.

La prolongation du travail sur les sources doit développer le lien entre la composition chimique des aérosols, des gaz et les variables météorologiques. En particulier, les rétrotrajectoires calculées avec le modèle Hysplit ne sont pas satisfaisantes car elles ne permettent pas de simuler les événements extrêmes. La recherche du signal des feux de biomasse dans la neige doit se poursuivre en incluant toute la période de 1998 à nos jours, qui est celle la mieux documentée pour le nombre de feux en Amazonie.

Conclusions et perspectives

Lorsque l'on veut exploiter les résultats des carottes de glace, il faut comprendre comment la composition des impuretés atmosphériques déposées est archivée. Les études sur les fonctions de transfert air-neige ont commencées en régions polaires, mais ce qui est valable dans les hautes latitudes sur les calottes de glace ne l'est plus forcément dans les basses et moyennes latitudes sur les glaciers de montagne où les conditions climatiques sont totalement différentes. De plus en plus de carottes ont été extraites ces dernières années à très haute altitude dans les Andes, alors que l'on connaissait encore peu de choses sur la spécificité des phénomènes de dépôt et post-dépôt de la neige dans ces régions tropicales. Notre travail représente une première étape pour documenter ces phénomènes.

Il repose sur des observations et des prélèvements de terrain en Bolivie suivis d'analyses en laboratoire au LGGE. Le site étudié est l'Illimani, à 6340 m d'altitude, un glacier carotté en 1999 par l'IRD et le PSI. Nous voulons souligner les difficultés pratiques du travail en altitude et de la logistique dans ces pays. Les conclusions que nous présentons ici reposent sur 6 missions ponctuelles sur le glacier et plus d'un an de mesures atmosphériques en continu en vallée sur le site voisin de Plataforma Zongo. La mise en place d'un dispositif de prélèvements d'aérosols a nécessité la formation sur place de personnel compétent. Voyons maintenant les principaux acquis de ce travail et ses suites possibles :

(1) – Cette étude a apporté une meilleure compréhension de la construction du signal chimique dans les couches de neige superficielles sur l'Illimani. Des prélèvements fréquents sur le site à différentes périodes de l'année (saison sèche et saison humide) ont permis de « voir » le signal chimique se construire progressivement. Les causes de la saisonnalité observée dans la neige sont multiples: entre les deux saisons se produisent une variation des sources des impuretés et du transport horizontal et vertical, un changement des conditions de dépôt et des phénomènes post-dépôt (tab. de conclusion 1). La saisonnalité de transport des masses d'air n'a pas pu être correctement caractérisée par les simulations de rétrotrajectoires.

Tableau de conclusion 1 : Causes de la saisonnalité observée dans la neige de l'Illimani

	Saison humide	Saison sèche
Sources prédominantes des impuretés	Gaz traces, Aérosols secondaires d'origine biogénique continentale	Mêmes sources + Aérosols des feux de biomasse + Aérosols primaires issus de poussières terrigènes
Transport	Advection et convection depuis l'Amazonie	Blocage possible de l'advection et de la convection
Phénomènes de dépôt observés	Dépôt humide régulier	Précipitations moins fréquentes mais plus concentrées + Dépôt sec + Givre occasionnel ?
Phénomènes post-dépôt observés	Pertes de CH_3COO^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Volatilisation de CH_3COO^- et pertes possibles de F^- , CH_3SO_3^- , NO_3^- et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ + Sublimation limitée et discontinue + Erosion éolienne en début de saison

En ce qui concerne les phénomènes post-dépôt, des pertes sont possibles pour certaines espèces. Nos observations conduisent à la conclusion que la sublimation n'est pas un facteur très perturbant du signal chimique. Sur le Cerro Tapado, un autre site andin bien étudié, où l'année est séparée en 6 mois relativement humides et en 6 mois complètement secs, Ginot et al. (2001 et soumis) ont donné une importance considérable à la sublimation. Dans ce cas que nous exposons pour mettre en valeur ce qui se passe sur l'Illimani, le signal chimique saisonnier dans la carotte de glace se construit de la façon suivante (fig. de conclusion 1):

- 1- En saison humide, les précipitations sont l'origine d'un dépôt dilué des impuretés.
- 2- En saison sèche, la forte sublimation entraîne la concentration des impuretés en surface, le dépôt sec rajoute certaines espèces, ce qui crée un pic de saison sèche très étroit et très concentré.
- 3- L'année suivante, un nouveau cycle reprend.

Notre étude sur l'Illimani a montré une plus faible contribution de la sublimation dans la construction du pic de saison sèche et a mis en avant le rôle important joué par les précipitations de saison sèche (fig. de conclusion 2):

- 1- En saison humide, les précipitations abondantes sont l'origine d'un dépôt dilué des impuretés
- 2- En saison sèche, les épisodes de sublimation et de dépôt sec sont entrecoupés de précipitations assez concentrées. Le vent peut éventuellement remobiliser la neige. Le pic de saison sèche dans les profils est plus élargi que dans le cas précédent, il est la résultante de ces 4 phénomènes.
- 3- L'année suivante, la composition chimique de la neige montre une transition lente vers les conditions de saison humide, en raison du rétablissement progressif des précipitations.

Ce qui nous empêche de généraliser ces conclusions, c'est que les années 2001-2002 et 2002-2003 ont été légèrement plus humides en saison sèche que la moyenne. Le début de saison sèche 2003, avec une accumulation cumulée très faible, ressemble davantage au schéma du Cerro Tapado. Sur l'Illimani, la sublimation a été assez faible et discontinue dans le temps au cours des années étudiées. On peut se poser la question de savoir s'il en a été de même pendant les années extrêmes de type El Niño ou La Niña et a fortiori quelles étaient les conditions à l'échelle des derniers millénaires dans la carotte de glace. Une autre limitation de nos interprétations est que cette étude a été faite à l'endroit précis du carottage de 1999, alors que nous avons pu mettre en évidence une certaine variabilité spatiale de la composition chimique de la neige de surface. Les phénomènes observés à cet endroit sont-ils représentatifs de ce qui se passe sur le plateau sommital dans son ensemble ? L'accumulation est-elle la même sur ce site et sur les flancs des sommets principal et central ? Les événements d'érosion éolienne y sont-ils moins fréquents car ce site est davantage protégé du vent ? Il faut garder en mémoire ces limitations dans l'interprétation des carottes de glace, d'autant plus que la neige ancienne s'est probablement déposée plus haut dans la pente, où les conditions d'archivage étaient sans doute différentes. Ces phénomènes post-dépôt observés ponctuellement mériteraient d'être explorés à différents moments de l'année, notamment en fin de saison sèche et d'être mieux quantifiés selon l'état de la surface de la neige.

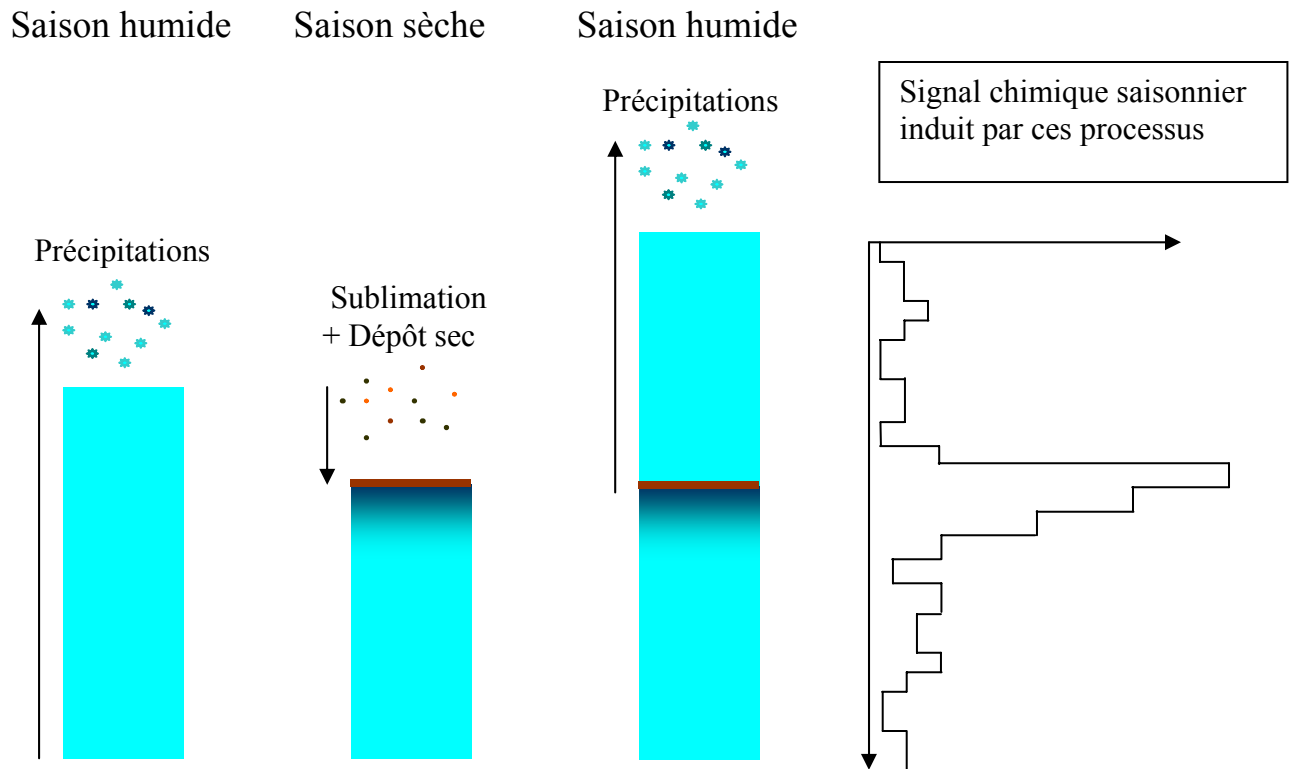


Figure de conclusion 1 : Formation du signal saisonnier sur le Cerro Tapado (*Ginot et al., 2001 ; Ginot et al., soumis*)

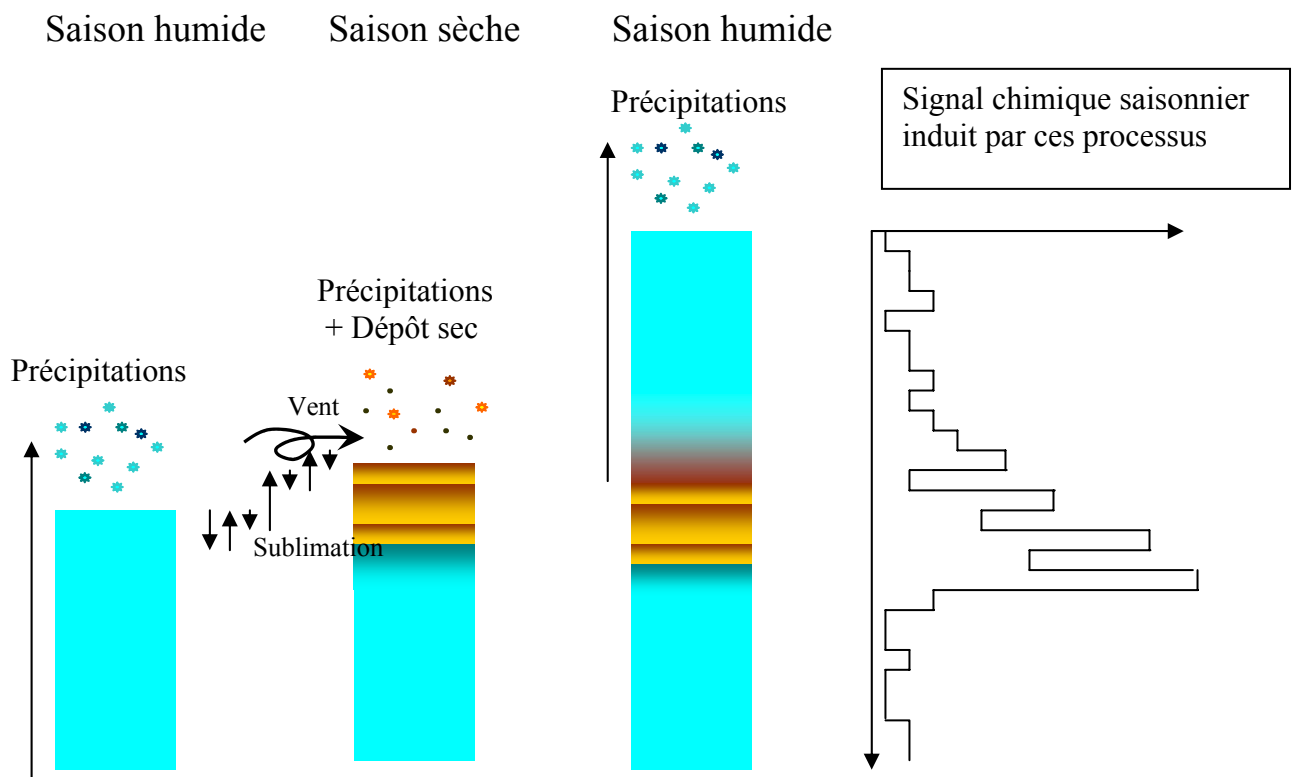


Figure de conclusion 2 : Formation du signal saisonnier sur l'Illimani en 2001 et 2002

(2)- Cette étude a permis une description du comportement des espèces chimiques solubles sur le site, tout au moins dans les conditions météorologiques actuelles. Nous avons rassemblé dans le tableau de conclusion 2, les principaux résultats de nos observations.

Tableau de conclusion 2 : Comportement des espèces chimiques solubles sur le site (non exhaustif)

Ions	Spéciations mises en évidence	Phénomènes de dépôt observés	Phénomènes post-dépôt observés
F ⁻ *	HF	Précipitations	Volatilisation Fixation sur Ca ²⁺ ?
CH ₃ COO ⁻ **	HCH ₃ COO	Précipitations	Volatilisation Diffusion
HCOO ⁻	NH ₄ HCOO, HCOOH	Précipitations	Sublimation Vent
CH ₃ SO ₃ ⁻ *, **	HCH ₃ SO ₃ ?, autres?	Précipitations	Pertes ?
Cl ⁻	NaCl, HCl, KCl ?	Dépôt sec Précipitations	Vent Sublimation
NO ₃ ⁻	NH ₄ NO ₃ , HNO ₃	Précipitations	Sublimation, Vent, (Volatilisation possible)
SO ₄ ²⁻	CaSO ₄ , H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄	Dépôt sec Précipitations	Vent Sublimation
C ₂ O ₄ ²⁻ *	H ₂ C ₂ O ₄ ?, autres ?	Précipitations	Pertes possibles
Na ⁺	NaCl, Na ₂ SO ₄ ?, Na ₂ CO ₃ ?	Dépôt sec dominant	Vent
NH ₄ ⁺	NH ₄ HCOO, NH ₄ NO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄	Précipitations	Sublimation Vent
K ⁺	KCl ?, K ₂ C ₂ O ₄ ?	Dépôt sec dominant	Vent
Mg ²⁺ *	MgSO ₄ ?, MgCO ₃ ?	Dépôt sec dominant	Vent
Ca ²⁺	CaSO ₄ , CaCO ₃	Dépôt sec dominant	Vent

Nous rappelons ici les espèces dont la mesure par chromatographie ionique est peu fiable à cause de l'incertitude de mesure (*) ou à des interférences analytiques possibles avec d'autres ions (**).

Les spéciations mises en évidence sont différentes dans la neige de l'Illimani et dans l'aérosol de Plataforma Zongo, probablement en raison de la différence d'altitude. Par exemple, dans le premier, SO₄²⁻ semble dériver à la fois de H₂SO₄, de gypse primaire et de l'attaque de carbonate par H₂SO₄, comme proposé dans l'étude de la carotte de glace (*De Angelis et al., 2003*) alors que dans le second, il semble préférentiellement lié à NH₄⁺. De même, les spéciations ont pu varier dans le temps, notamment en raison des changements de composition de l'atmosphère (acidité, apports anthropiques variés...). Toutes les espèces sont susceptibles d'être déposées par dépôt sec et/ou dépôt humide selon la nature des masses d'air et leur humidité. Cependant, au cours des missions de terrain, le dépôt sec n'a été observé que

pour les espèces associées aux poussières terrigènes et jamais pour les espèces sous forme gazeuse. L'ion CH_3COO^- est le plus affecté et de façon systématique par des pertes volatiles et de ce fait, paraît difficilement interprétable. Les comportements post-dépôts de F^- , CH_3SO_3^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ restent à préciser. La sublimation et le vent peuvent modifier l'enregistrement chimique de toutes les espèces. Cependant, l'impact de la sublimation ne sera sensible que pour les ions dont les précipitations sont elles-mêmes déjà assez concentrées et qui ne présentent pas de dépôt sec significatif (cf tab. de conclusion 2). L'effet d'érosion par le vent sera d'autant plus marqué que les espèces chimiques seront fortement concentrées dans le tout premier centimètre de surface.

De nombreuses inconnues subsistent, comme la contribution du givre de surface, des sastrugis et de la neige balayée par le vent. Les résultats précédents doivent être complétés par d'autres prélèvements et analyses de neige. Des prélèvements automatiques d'aérosols sur l'Illimani sont également envisagés afin de pouvoir s'affranchir de la différence de site par rapport à Plataforma Zongo et calculer une vraie fonction de transfert air-neige. Un tel dispositif nécessite une autonomie d'au moins 6 mois et des installations lourdes sur le site. A Plataforma Zongo, le pompage d'aérosols peut être amélioré en plaçant des filtres supplémentaires qui fixent les espèces volatiles ou avec un impacteur qui va séparer par taille les aérosols. Les analyses peuvent être étendues aux différents composants de la fraction organique. Des prélèvements de gaz au cours des deux saisons sont techniquement réalisables à Plataforma Zongo. Ils apporteraient des éléments dans la discussion sur la partition gaz-particule qui reste ouverte pour de nombreuses espèces. La contribution locale due au lac reste à estimer.

(3) – Cette étude précise les sources de certains marqueurs potentiellement utiles pour les paléoreconstructions dans la carotte de glace.

Les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} qui montrent la plus forte saisonnalité dans la neige de l'Illimani semblent être de bons marqueurs du dépôt sec. Leur quantité totale déposée est en partie contrôlée par le nombre de jours secs dans la saison. Leurs profils chimiques ont pu être simulés correctement à partir des seules données pluviométriques et de la fréquence des jours secs. Une longue période sèche résultera en un dépôt sec accru de ces espèces donc des pics importants dans la chimie, comme en début de saison sèche 2001 alors que des précipitations fréquentes créeront un signal plus irrégulier, comme au cours de la saison sèche 2002. Ce dépôt sec minéral est probablement d'origine locale, en lien avec les poussières terrigènes en provenance des étendues désertiques de l'Altiplano, l'assèchement des sols pendant les périodes sèches favorisant l'arrachement des particules et leur transport par le vent.

La source amazonienne apparaît clairement dans la composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo, aussi bien en saison humide qu'en saison sèche, à travers les facteurs aérosol SS1 et SH2, issu d'une analyse factorielle de la base de données. Les concentrations atmosphériques de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en particulier suivent avec un léger décalage de 5 à 6 jours la courbe d'évolution des feux de forêts dans l'état frontalier de Rondônia au Brésil. Dans la neige de l'Illimani, en raison de l'écrasement du signal (faible accumulation et sublimation) en saison sèche et des éventuels problèmes de transfert de l'information des basses couches vers la haute troposphère, les matrices de corrélation et les analyses factorielles ne permettent pas de remonter clairement à cette source. L'enregistrement de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ semble perturbé à l'échelle de l'événement, même s'il est peut-être conservé à l'échelle annuelle.

Une forte contamination ponctuelle de l'atmosphère a été mise en évidence lors de la fête de San Juan, autour du 23 juin, où le jour du solstice est célébré par des feux de nature diverse (bois, herbes, plastiques, pneus) en Bolivie. Cependant, en l'absence de convection, cette pollution n'a pas pu atteindre le glacier et ne s'est pas enregistrée dans la chimie de la neige. Des mesures d'aérosols sur différents sites à différentes altitudes lors des prochaines fêtes de San Juan permettraient d'utiliser les marqueurs de combustion comme des traceurs des échanges entre la couche limite et la haute troposphère.

De manière générale, il a été difficile de connaître la composition initiale du dépôt initial dans la neige des puits profonds. Des montées plus fréquentes sur le site permettraient d'augmenter l'échantillonnage de neige fraîche. Connaissant la date exacte du dépôt, on peut alors mieux comprendre son origine en le comparant aux données météorologiques. La mise en place d'une sonde à neige en continu sur le site permettrait de suivre l'évolution de la surface : dates et quantités de précipitation, épaisseur de neige sublimée, fréquence des événements d'érosion éolien, etc...

(4)- Notre étude reste un préliminaire à celle des carottes de glace Illimani. Leur interprétation nécessite encore de nombreuses études complémentaires.

Si l'on revient à l'objectif initial, qui était la carotte de glace de l'Illimani, notre étude paraît prometteuse. On a en effet prouvé la validité du signal chimique sur le site, qui enregistre des informations à la fois de saison humide et de saison sèche. Bien que l'information ne se dépose pas uniformément au cours de l'année et que des phénomènes post-dépôt existent, les profils chimiques enregistrent un signal qui peut être utilisée dans les paléo-reconstitutions.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de la carotte de glace, l'étape suivante semble être une étude glaciologique de surface plus poussée du site. Lors des prochaines missions sur l'Illimani, il semble utile d'évaluer la variabilité spatiale, dans l'accumulation et dans la chimie de la neige. Pour cela, nous proposons d'installer un réseau de balises le long de la ligne de plus grande pente entre les deux sommets et le col. Le long de ce transect, des puits profonds de 2 à 3 m permettraient de voir si le signal chimique est le même en différents points du plateau sommital. Les vitesses d'écoulement du glacier et la topographie de surface et du fond rocheux doivent être mesurées afin de pouvoir modéliser l'amincissement des couches en profondeur. Le chemin à parcourir reste donc long avant de tirer des conclusions sûres car les études n'en sont qu'à leur début dans les Andes.

Références bibliographiques

Adams, F., R. Dams, L. Guzman and J.W. Winchester, Background aerosol composition on Chacaltaya mountain, Bolivia, *Atmospheric Environment*, 11, 629-634, 1977.

Adams, F., M. Van Craen, P. Van Espen and D. Andreuzzi, The elemental composition of atmospheric aerosol particles at Chacaltaya, Bolivia, *Atmospheric Environment*, 14, 879-893, 1980.

Adams, F., P. Van Espen and W. Maenhaut, Aerosol composition at Chacaltaya, Bolivia, as determined by size-fractionated sampling, *Atmos. Environ.*, 17, 1521-1536, 1983.

Adams, F., Chemical characterization of atmospheric particles, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap XIII, 271-289, 1994.

Allen, A.G. and A.H. Miguel, Biomass burning in the Amazon: characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smouldering rainforest and savannah, *Environmental Science and Technology*, 29, 486-493, 1995.

Alley, R.B., J. Marotzke, W.D. Nordhaus, J.T. Overpeck, D.M. Peteet, R.A. Pielke, R.T. Pierrehumbert, P.B. Rhines, T.F. Stocker, L.D. Talley and J.M. Wallace, Abrupt climate change, *Science*, 299 (5615), 2005-2010, 2003.

Alverson, K.D., R.S. Bradley and T.F. Pederson, Paleoclimate, Global Change and the Future, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 220 pages, 2003.

Andreae, M.O., H. Berresheim, H. Bingemer, D.J. Jacob, B.L. Lewis, S.M. Li and R.W. Talbot, The Atmospheric Sulfur Cycle Over the Amazon Basin 2. Wet Season, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16813-16824, 1990a.

Andreae, M.O., R.W. Talbot, H. Berresheim and K.M. Beecher, Precipitation chemistry in Central Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16987-16999, 1990b.

Andreae, M.O. and P. Merlet, Emission of trace gas and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (4), doi:10.1029/2000GB001382, 2001.

Andreae, M.O., D. Rosenfeld, P. Artaxo, A.A. Costa, G.P. Frank, K.M. Longo and M.A.F. Silva-Dias, Smoking Rain Clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337-1342, 2004.

Aristarain A.J. and R.J. Delmas, Snow chemistry measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) showing sea-salt aerosol modifications, *Atmos. Environ.*, 36, 765-772, 2002.

Arnaud, Y., F. Muller, M. Vuille and P. Ribstein, El Niño-Southern Oscillation (ENSO) influence on a Sajama volcano glacier (Bolivia) from 1963 to 1998 as seen from Landsat data and aerial photography, *J. Geophys. Res.*, 106 (D16), 17773-17784, 2001.

Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, R. Van Grieken and W. Maenhaut, Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 93 (D2), 1605-1615, 1988.

Artaxo, P., W. Maenhaut, H. Storms and R. Van Grieken, Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16971-16985, 1990.

Artaxo, P., F. Gerab, M.A. Yamasoe and J.V. Martins, Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon Basin, *J. Geophys. Res.*, 99 (D11), 22857-22868, 1994.

Artaxo, P., E.T. Fernandes, J.V. Martins, M.A. Yamasoe, P.V. Hobbs, W. Maenhaut, K.M. Longo and A. Castanho, Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 103 (D24), 31837-31847, 1998.

Baker, P.A., C.A. Rigsby, G.O. Seltzer, S.C. Fritz, T.K. Lowenstein, N.P. Bacher and C. Veliz, Tropical climate changes at millennial and orbital changes timescales on the Bolivian Altiplano, *Nature*, 409 (6821), 698-701, 2001.

Baltensperger, U., M. Schwikowski, D.T. Jost, S. Nyeki, H.W. Gäggeler and O. Poulida, Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch, Part I: Basic concept and aerosol scavenging by clouds, *Atmospheric Environment*, vol. 32, N° 23, 3975-3983, 1998.

Barbante, C., A. Veyssière, C. Ferrari, K. Van de Velde, C. Morel, G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi and C. Boutron, Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (5), 835-839, 2001.

Basile, I., F.E. Grousset, M. Revel, J.R. Petit, P.E. Biscaye and N.I. Barkov, Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 146 (3-4), 573-589, 1997.

Bakwin, P.S., S.C. Wofsy and S.M. Fan, Emission of Nitric Oxide (NO) From Tropical Forest Soils and Exchange of NO Between the Forest Canopy and Atmospheric Boundary Layers, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16755-16764, 1990.

Berger, A., Astronomical theory of paleoclimates, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap XX, 411-452, 1994.

Berger, A., Global Warming, Fact or Fiction?, in *From Weather Forecasting to Exploring the Solar System*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 4, chap. II, 25-40, 2000.

Bergin, M.H., J.L. Jaffrezo, C.I. Davidson, J.E. Dibb, S.N. Pandis, R. Hillamo, W. Maenhaut, H.O. Kuhns and T. Makela, The contributions of snow, fog and dry deposition to the summer flux of anions and cations at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 100, 16275-16288, 1995.

- Bergin, M.H., Aerosol Radiative Properties and Their Impacts, in *From Weather Forecasting to Exploring the Solar System*, Edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 4, chap. IV, 51-65, 2000.
- Blunier, T. and E.J. Brook, Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291 (5501), 109-112, 2001.
- Bonnaveira, H. et P. Wagon, Compte-rendu de mission, Illimani, 6340m, 3-17 mai 2002 + 13-14 juin, Rapport de terrain, *IRD interne*, 2002.
- Bonnaveira, H. et A. Soruco, Compte-rendu de mission, Illimani, 6340m, 22-26 octobre 2002, Rapports de terrain, *IRD interne*, 2002.
- Bonnaveira, H. et P. Wagon, Compte-rendu de mission, Illimani, 6340m, 10-14 juillet 2003, Rapports de terrain, *IRD interne*, 2003.
- Bourqui, M., Forçages climatiques et précipitations en haute montagne tropicale : la vallée du Zongo (Cordillère Royale - Bolivie), *Mémoire de DEA de l'Université de Montpellier II*, 2003.
- Bowen, H.J.M., Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, London, 1979.
- Bradley, R.S., M. Vuille, D. Hardy and L.G. Thompson, Low latitude ice cores record Pacific sea surface temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, 30 (4), 1174, doi:10.1029/2002GL016546, 2003.
- Brimblecombe, P., Air composition and chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 224 pages, 1986.
- Broecker, W.S., Does the trigger for abrupt climate change reside in the ocean or in the atmosphere?, *Science*, 300 (5625), 1519-1522, 2003.
- Brovkin, V., Climate- vegetation interaction, *J. Phys. IV France*, 12, DOI : 10.1051/jp4 :20020452, 2002.
- Chin, M., R.B. Rood, S.J. Lin, J.F. Müller and A.M. Thompson, Atmospheric sulphur cycle simulated in the global model GOCART: model description and global properties, *J. Geophys. Res.*, 105 (D20), 24671-24687, 2000.
- Chow, J.C. and J.G. Watson, Guideline on Speciated Particulate Monitoring, for Office of Air Quality Planning and Standards, 291 pages, 1998.
<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/driscpec.pdf>
- Cole Dai, J., E. Mosley Thompson, S.P. Wight and L.G. Thompson, Annual resolved southern hemisphere volcanic history from two Antarctic cores, *J. Geophys. Res.*, 102 (D14), 16761-16771, 1997.

Colinvaux, P.A., P.E. De Oliveira, J.E. Moreno, M.C. Miller and M.B. Bush, A Long Pollen Record from Lowland Amazonia: Forest and Cooling in Glacial Times, *Science*, 274, 85-88, 1996.

Correia, A., R. Freydier, R.J. Delmas, J.C. Simões, J.D. Taupin, B. Dupré and P. Artaxo, Trace elements in South America aerosol during the 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350m asl), *Atm. Chem. Phys.*, 3, 1337-1352, 2003a.

Correia, A., R.J. Delmas, R. Freydier, J.C. Simões, J.D. Taupin, B. Dupré and P. Artaxo, Heavy metals in South America aerosol during the 20th century from Illimani ice-core, Eastern Bolivian Andes, *J. Phys. IV France*, 107, doi:10.1051/jp4:20030309, 2003b.

Correia, A., Historico da deposição de elementos traço na Bacia Amazônica Ocidental ao longo do século XX, *Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências*, 205 pages, 2003.

CPC (Climate Prediction Center) Web Team, NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) and NWS (National Weather Service), <http://www.cpc.ncep.noaa.gov>, 2003.

Crutzen P.J. and M.O. Andreae, Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250 (December), 1669-1678, 1990.

Crutzen, P.J., An overview of atmospheric chemistry, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDOP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap IV, 63-88, 1994.

Crutzen, P.J., The “anthropocene”, *J. Phys. IV France*, 12, DOI: 10.1051/jp4:20020447, 2002

Cunningham, W. and W. Zoller, The chemical composition of remote area aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 12, 367-384, 1981.

Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436-468, 1964.

Davidson, C.I., M.H. Bergin and H.D. Kuhns, The deposition of particles and gases to ice sheets, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 249-274, 1996.

Davis, R.E, E.M. Arons and M.R. Albert, Metamorphism of polar firn: significance of microstructure in energy, mass and chemical species transfer, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 379-401, 1996.

De Angelis M. and A. Gaudichet, Saharan dust deposition over Mont-Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus*, 43B, 61-75, 1991.

De Angelis, M. and M. Legrand, Origins and variations of fluoride in Greenland precipitation, *J. Geophys. Res.*, 99 (D1), 1157-1172, 1994.

De Angelis, M. and M. Legrand, Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, HNO₃, and organic acids in polar firn, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, edited by R.J. Delmas, NATO ASI Series I, 30, 336-381, 1995.

De Angelis, M., J.C. Simões, H. Bonnaveira, J.D. Taupin and R.J. Delmas, Volcanic eruptions recorded in the Illimani ice core (Bolivia) : 1918-98 and Tambora events, *Atm. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 2427-2463, 2003.

De Angelis, M., H. Bonnaveira, J.D. Taupin, A. Correia, E. Ramirez and R.J. Delmas, Aerosol chemistry (major ions) in the Bolivian Andes from the Illimani ice core, *Atm. Chem. Phys.*, in preparation.

Delachaux, F., Etude comparative de la composition chimique de la neige sur deux glaciers andins en Bolivie: Illimani (6340m) et Huayna Potosi (5810m), *Rapport de stage de Maitrise, Université Joseph Fourier- Grenoble I*, 26 pages, 2002.

Delmas, R.J. and G. Gravenhorst, Background precipitation acidity, in *Acid Deposition*, edited by S. Beilke and A.J. Elshout, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/ Boston/ Lancaster, 82-103, 1982.

Delmas, R.A., Biosphere atmosphere interactions in the tropics, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap XVII, 349-365, 1994.

Dibb, J.E, Overview of field data on the deposition of aerosol-associated species to the surface snow of polar glaciers, particularly recent work in Greenland, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 249-274, 1996.

Dominé, F. and E. Thibert, Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3627-3630, 1996.

Echalar, F., P. Artaxo, J.V. Martins, M. Yamasoe, F. Gerab, W. Maenhaut and B. Holben, Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionnement, *J. Geophys. Res.*, 103 (D24), 31849-31864, 1998.

Eichler, A., M. Schwikowski and H.W. Gäggeler, Melt water-induced relocation of chemical species in Alpine firn, *Tellus*, 55B, 192-203, 2001.

Esper, J., E.R. Cook and F.H. Schweingruber, Low-frequency signals in long tree-ring chronologies for reconstructing past temperature variability, *Science*, 295, 2250-2253, 2002.

- FAO (Food and Agriculture Organization), Deforestation continues at a high rate in tropical areas, FAO calls upon countries to fight forest crime and corruption, *FAO press releases*, 01/61, 2001
http://www.fao.org/WAICENT/OIS/PRESS_NE/PRESSENG/2001/pren0161.htm
- Favier, V., P. Wagnon, J.P. Chazarin, L. Maisincho and A. Coudrain, Intra-annual variability of energy balance of Antizana Glacier, inner tropics, Ecuadorian Andes, *J. Geophys. Res.*, submitted.
- Ferrari, C.P., T. Clotteau, L.G. Thompson, C. Barbante, G. Cozzi, P. Cescon, S. Hong, L. Maurice-Bourgoin, B. Francou and C.F. Boutron, Heavy metals in ancient tropical ice: initial results, *Atmos. Environ.*, 35, 5809-5815, 2001.
- Ferron, F., Isotopie du Soufre (^{34}S / ^{32}S) dans l'Aérosol d'Australie et les Neige et Glace des Andes et d'Antractique – Contribution à la Compréhension du Cycle du Soufre dans l'Hémisphère Sud, *Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I*, 352 pages, 2004.
- Finlaysson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts, Jr, Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Elsevier, Academic press, 969 pages, 2000.
- Flossmann, A.I. and P. Laj., Aerosols, Gases and Microphysics of Clouds, in *From Urban Air Pollution to Extra-Solar Planets*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 3, chap. VII, 89-119, 1998.
- Francou, B., P. Ribstein and B. Pouyaud, La fonte des glaciers tropicaux, *La Recherche*, 302, 34-37, 1997.
- Francou, B., M. Vuille, P. Wagnon, J. Mendoza and J.M. Sicart, Tropical climate change recorded by a glacier in the central Andes during the last decades of the twentieth century: Chacaltaya, 16degS, *J. Geophys. Res.*, 108 (D5), 4154, doi:10.1029/2002JD002959, 2003.
http://www.geo.umass.edu/climate/mathias/public/Francou_JGR_2003.pdf
- Fuzzi, S., Clouds in the troposphere, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap XIV, 291-308, 1994.
- Garreaud, R.D., Multiscale analysis of the summertime precipitation over the central Andes, *Mon. Weather Rev.*, 127 (5), 901-921, 1999.
- Garreaud, R.D., Interannual variability of moisture and rainfall over the South American Altiplano, *Mon. Weather Rev.*, 128 (9), 3337-3346, 2000.
- Garreaud, R.D. and P. Aceituno, Interannual rainfall variability over the South American Altiplano, *J. Clim.*, 14 (12), 2779-2789, 2001.

Garreaud, R.D., M. Vuille and A.C. Clement, The climate of the Altiplano : observed current conditions and mechanisms of past changes, *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 194 (1-3), 5-22, 2003.

Ginot, P., C. Kull, M. Schwikowski, U. Schotterer and H.W. Gäggeler, Effects of postdepositional processes on snow composition of a subtropical glacier (Cerro Tapado, Chilean Andes), *J. Geophys. Res.*, 106 (D23), 32375-32386, 2001.

Ginot, P., Glaciochemical study of ice cores from Andean glaciers, *Thèse de doctorat de l'Université de Berne, Dep. Chem. and Biochem.*, 2001.

Ginot, P., M. Schwikowski, U. Schotterer, W. Stichler, H. Gäggeler, B. Francou, R. Gallaire and B. Pouyaud, Potential for climate variability reconstruction from Andean glaciochemical records, *Ann. Glaciol.*, 35, 443-450, 2002a.

Ginot, P., F. Stampfli, D. Stampfli, M. Schwiskowski and H. Gäggeler, FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers, *Proc. Of the workshop "Ice Drilling Technology 2000", Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue*, vol. 56, 38-48, 2002b.

Ginot, P., C. Kull, U. Schotterer, M. Schwikowski and H.W. Gäggeler, Mass balance reconstruction by sublimation induced enrichment of chemical species on Cerro Tapado (Chilean Andes), submitted.

Gioda, A. and C. Serrano, L'argent de l'ancien Pérou, *Pour la science*, 259 (mai), 42-47, 1999.

GRIP- Greenland Ice-Core Project Members, Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core, *Nature*, 364, 203-207, 1993.

Grootes, P.M., M. Stuiver, L.G. Thompson and E. Mosley Thompson, Oxygene isotope changes in tropical ice, Quelccaya, Peru, *J. geophys. Res.*, 94, 1187-1194, 1989.

Haeberli, W., W. Schmid, D. Wagenbach, H. Haeberli-Schwiter and S. Bortenschlager, Accumulation characteristics on a cold, high-alpine firn saddle from a snow-pit study on Colle Gniefetti, Monte Rosa, Swiss Alps, *J. Glaciol.*, 29, 260-271, 1983.

Hastenrath, S., Heat- budget measurements on the Quelccaya ice cap, Peruvian Andes, *J. Glaciol.*, 20 (82), 85-97, 1978.

Hammer, C., Acidity of polar ice cores in relation to absolute dating, past volcanism and radioechos, *J. Glaciol.*, 25 (93), 359-372, 1980.

Hangal S. and K. Willeke, Overall efficiency of tubular inlets sampling at 0-90 degrees from horizontal aerosol flows, *Atmos. Envir.*, Vol 24A, N°9, 2379-2386, 1990.

Hayes, D., K. Snetsinger, G. Ferry, V. Oberbeck and N. Farlow, Reactivity of stratospheric aerosols to small amounts of ammonia in the laboratory environment, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 561-567, 1980.

Heintzenberg, J., The life cycle of the Atmospheric Aerosol, in *Topics in atmospheric and interstellar chemistry*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 1, chap XII, 251-270, 1994.

Henderson, K.A. L.G. Thompson and P.N. Lin, Recording of El Niño in ice core $\delta^{18}\text{O}$ records from Nevado Huascaran, Peru, *J. Geophys. Res.*, 104 (D24), 31053-31065, 1999.

Henning, S., E. Weingartner, M. Schwikowski, H.W. Gäggeler, R. Gehrig, K.-P. Hinz, B. Spengler and U. Baltensperger, Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl), *J. Geophys. Res.*, 108 (D1), 4030, doi:10.1029/2002JD002439, 2003.

Hoffmann, G., E. Ramirez, J.D. Taupin, B. Francou, P. Ribstein, R. Delams, H. Dürr, R. Gallaire, J. Simões, U. Schotterer, M. Stievenart and M. Werner, Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century, *Geophys. Res. Lett.*, 30 (4), 1179, doi:10.1029/2002GL014870, 2003.

Holland, H.D., The chemistry of the Atmosphere and Oceans, chap. 5, Wiley-Interscience, New York, 1978.

Hsu, N.C., J.R. Herman, P.K. Bhartia, C.J. Seftor, O. Torres, A.M. Thompson, J.F. Gleason, T.F. Eck and B.N. Holben, Detection of biomass burning smoke from TOMS measurements, *Geophysical Research Letters*, 23 (7), 745-748, 1996.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), Summary for policymakers and technical summary, *Climate Change 2001: The Scientific basis*, 5-37, 2001.
http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/005.htm

Jaffrezo, J.L. and C.I. Davidson, The Dye 3 Gas and Aerosol Sampling Program (DGASP): An overview, *Atmos. Environ.*, 27, 2703-2708, 1993.

Jaffrezo, J.L., N. Calas and M. Bouchet, Technical note: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, vol. 32, N° 14/15, 2705-2708, 1998.

Joannin, C., Chimie atmosphérique dans les vallées alpines: premiers resultants du programme POVA, *Stage de DEA, Université Joseph Fourier-Grenoble I*, 47 pages, 2001.

Jöckel, P., C.A.M. Brenninkmeijer, H.B. Singh and P.J. Crutzen, Investigation of the global atmospheric oxidation efficiency and its trends: a proposal to initiate IGAC-GHOST (Global HO Systematics Tests), *IGACTivities Newsletter*, 28, 2-5, 2003.

Kaser, G., S. Hastenrath and A. Ames, Mass balance profiles on tropical glaciers, *Z. Gletscherkd. Glazialgeol.*, 32, 75-81, 1996.

- Kerr, R.A., The Tropics return to the Climate System, *Science*, 292, 660-661, 2001.
- Kerr, R.A., Climate – A surprise La Niña, *Science*, 300 (5623), 1215-1215, 2003.
- Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen, Tracers of wood smoke, *Atmos. Environ.*, 37 (9-10), 1211-1222, 2003.
- Knüsel, S., Continuous Trace-Element Analysis and Identification of Climate Signals using an Ice Core from Nevado Illimani, Bolivia, *Ph. D. Thesis, Dep. Chem. and Biochem., Univ. of Bern*, 180 pages, 2003.
- Knüsel, S., D.E. Piguet, M. Schwikowski and H.W. Gäggeler, Accuracy of Continuous Ice-Core Trace-Element Analysis by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2267-2273, 2003a.
- Knüsel, S., P. Ginot, U. Schotterer, M. Schwikowski, H.W. Gäggeler, B. Francou, J.R. Petit, J.C. Simões and J.D. Taupin, Dating of Two Nearby Ice Cores from the Illimani, Bolivia, *J. Geophys. Res.*, 108 (D6), 4181, doi:10.1029/2001JD002028, 2003b.
- Knüsel, S., S. Brütsch, K. Henderson, A. Palmer, M. Schwikowski and H.W. Gäggeler, ENSO Signals of the 20th Century in an Ice Core from Nevado Illimani, Bolivia, *submitted to J. Geophys. Res.*
- Langway, C.C., K. Osada, H.B. Clausen, C.U. Hammer and H. Shoji, A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores, *J. Geophys. Res.*, 100 (D8), 16241-16247, 1995.
- Lawson, D.R. and J.W. Winchester, Atmospheric sulphur aerosol concentrations and characteristics from the South American continent, *Science*, 205, 1267-1269, 1979.
- LBA, The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia, last update 2004.
<http://lba.cptec.inpe.br/lba/indexi.html>
- Le Corre, F., Mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans la neige déposée sur un glacier d'altitude andin (Illimani, 6340m, Cordillère Royale, Bolivie), *Rapport de stage Maîtrise des Sciences de la Terre et de l'Univers, Université Joseph Fourier- grenoble I*, 31 pages, 2003.
- Legrand, M, R.J. Delmas and A. Aristarain, Acid titration of polar snow, *Analyt. Chem.*, 54, 1336-1339, 1982.
- Legrand, M. and C. Feniet-Saigne, Methanesulfonic acid in south polar snow layers: A record of strong El Niño?, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 187-190, 1991.
- Legrand, M., Sulphur-derived species in polar ice: A review, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, NATO ASI Ser., Ser. I*, vol. 30, edited by R.J. Delmas, pp. 91-119, Springer-Verlag, New York, 1995.

Legrand, M., M. De Angelis, H. Cachier and A. Gaudichet, Boreal biomass burning over the last 80 years recorded in a summit-Greenland ice core, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, NATO ASI Ser., Ser. I*, vol. 30, edited by R.J. Delmas, pp. 347-360, Springer-Verlag, New York, 1995.

Legrand, M. and M. De Angelis, Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *J. Geophys. Res.*, 101, 4129-4145, 1996.

Legrand, M., A. Léopold and F. Dominé, Acidic hases (HF, HCl, HCOOH and CH₃COOH): A review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationships, in *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I, vol 43, edited by E. Wolff and R. Bales, pp 19-43, Springer-Verlag, New York, 1996.

Legrand, M. and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, 35, 219-243, 1997.

Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, H. Cachier and H. Puxbaum, A historical record of formate and acetate from a high elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic budgets at the European scale, *J. Geophys. Res.*, 108 (D24), 4788, doi:10.1029/2003JD003594, 2003.

Legrand, M., Paléoenvironnement et archives glaciaires, in *Chimie Atmosphérique*, R. Delmas, V.H. Peuch éditeurs. Belin Publisher, Chapitre 10, 600 pp., in press, 2004.

Lejeune, Y., L'Hôte, Y. and Chevallier, P., Instrumentation et constitution d'une base de données météorologiques et nivologiques dans les Andes, *Météo France, Centre National de Recherches Météorologiques / Centre d' Etude de la Neige. Note de Centre N°21*, 63p., 2003.

Lliboutry, L., The origin of Penitents, *Journal of Glaciology*, 2 (15), 331-338, 1954.

Lliboutry, L., Traité de Glaciologie, Tome I: Glace- Neige- Hydrologie nivale, Masson & Cie, Editeurs, Paris, 427 pages, 1964.

Lliboutry, L., Traité de Glaciologie, Tome II : Glaciers- Variations du climat- Sols gelés, Masson & Cie, Editeurs, Paris, 611 pages, 1965.

Longo, K.M., A.M. Thompson, V.W.J.H. Kirchhoff, L.A. Remer, S.R. de Freitas, M.A.F.S. Dias, P. Artaxo, W. Hart, J.D. Spinhirne and M.A. Yamasoe, Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiaba during Smoke Clouds and Radiation, Brazil (SCAR-B), *J. Geophys. Res.*, 104, 12113-12129, 1999.

Lorius, C., G. Raisbeck, J. Jouzel and D. Rayanud, Long-term environmental records from Antarctic ice cores, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, edited by Oeschger, H. and Jr C.C. Langway, John Wiley and sons, 343-361, 1989.

Lüthi, M.P. and M. Funk, Dating of ice cores from a high Alpine glacier with a flow model for cold firn, *Ann. Glaciol.*, 31, 69-79, 2001.

Lyons, W.B., C. Wake and P.A. Mayewski, Chemistry of snow from high-altitude, mid/low latitude glaciers, in *Seasonal Snowpacks: Processes of Compositional Change*, NATO ASI Ser., Ser. G, edited by T.D. Davies, M. Tranter and H.G. Jones, Springer-Verlag, New York, 28, 359-383, 1991.

Mantua, N.J., S.R. Hare, Y. Zhang, J.M. Wallace and R.C. Francis, A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 78 (6), 1069-1079, 1997.

Möller, D., Global Sulfur and Nitrogen Biogeochemical Cycles, in *Physics and chemistry of the atmospheres of the Earth and other objects of the solar system*, edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol 2, chap IV, 125-156, 1996.

Monin, E., A. Indermühle, A. Dällenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T.F. Stocker, D. Raynaud and J.M. Barnola, Atmospheric CO₂ Concentrations over the Last Glacial Termination, *Science*, 291 (5501), 112-114, 2001.

Neelin, J.D. and M. Latif, El Niño Dynamics, *Physics Today*, 32-36, décembre 1998.

Nriagu, J.O., A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature*, 333, 134-139, 1989.

Nye, J., Correction factor for accumulation measured by the thickness of the annual layers in an ice sheet, *J. Glaciol.*, 4 (36), 785-788, 1963.

Orlove, B.S., J.C.H. Chiang and M.A. Cane, Forecasting Andean rainfall and crop yield from the influence of El Niño on Pleiades visibility, *Nature*, 403, 68-71, 2000.

Petit, J.R., J. Jouzel, D. Raynaud, N.I. Barkov, J.M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenart, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399 (6735), 429-436, 1999.

Penner, J., M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D. Murphy, J. Nganga and G. Pitari, Aerosols, their Direct and Indirect Effects, in *Climate Change 2001: Working Group I: The scientific Basis*, IPCC, chap. 5, 160-211, 2001.
http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/160.htm

Pierrehumert, R.T., Huascarán $\delta^{18}\text{O}$ as an indicator of tropical climate during the Last Glacial Maximum, *Geophys. Res. Letters*, vol. 26 (9), 1345-1348, 1999.

Pinglot, J.F. and M. Pourchet, Spectrométrie gamma à très bas niveau avec-anti Compton NaI (Ti), pour l'étude des glaciers et des sédiments, *Note CEA-N-2756*, ISSN 0429-3460, 291-296, 1994.

- Pomeroy, J.W. and H.G. Jones, Wind-blown snow: sublimation, transport and changes to polar snow, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 453-489, 1996.
- Pourchet, M., E. Debonnet, N. Preiss and C. Vincent, Le ^7Be : une aide à l'estimation des précipitations annuelles sur les glaciers froids, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, 327, 721-725, 1998.
- Preunkert, S., M. Legrand and D. Wagenbach, Sulfate trends in a Col du Dôme (French Alps) ice core : A record of anthropogenic sulfate levels in the European midtroposphere over the twentieth century, *J. Geophys. Res.*, 106 (D23), 31991-32004, 2001a.
- Preunkert, S., M. Legrand and D. Wagenbach, Causes of enhanced fluoride levels in Alpine ice cores over the last 75 years : Implications for the atmospheric fluoride budget, *J. Geophys. Res.*, 106 (D12), 12619-12632, 2001b.
- Preunkert, S., History of European air pollution inferred from Alpine ice cores, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier- Grenoble I, 2001.
- Preunkert, S., D. Wagenbach and M. Legrand, Improvement and characterization of an automatic aerosol sampler for remote (glacier) sites, *Atmospheric Environment*, 36 (7), 1221-1232, 2002.
- Price, C. J. Penner and M. Prather, NO_x from lightning 1. Global distribution based on lightning physics, *J. Geophys. Res.*, 102, 5929-5941, 1997.
- Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson and T.E. Gill, Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Reviews of Geophysics*, 40 (1), 1002, doi:10.1029/2000RG000095, 2002.
- Pye, K., Aeolian dust and dust deposits, Academic press, Cambridge, 334 pages, 1989.
- Rabatel, A., Le Petit Age de Glace dans les Andes de Bolivie, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier- Grenoble I, en cours.
- Ramirez, E., B. Francou, P. Ribstein, M. Descloitres, R. Guérin, J. Mendoza, R. Gallaire, B. Pouyaud and E. Jordan, Small glaciers disappearing in the tropical Andes : a case study in Bolivia : Glaciar Chacaltaya (16°S), *J. of Glaciology*, 47 (157), 187-194, 2001.
- Ramirez, E., G. Hoffmann, J.D. Taupin, B. Francou, P. Ribstein, N. Caillon, F. Ferron, A. Landais, J.R. Petit, B. Pouyaud, U. Schotterer, J. Simões and M. Stievenart, A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350m), Bolivia, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 212, 337-350, 2003.

Reeh, N., Dating by Ice Flow Modeling: A Useful Tool or an Exercise in Applied Mathematics?, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, edited by H. Oeschger and Jr C.C. Langway, John Wiley and sons, 141-159, 1989.

Risacher, F. and B. Fritz, Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia, *Chemical Geology*, 90, 211-231, 1991.

Risacher, F., Géochimie des lacs salés et croûtes de sels de l'Altiplano Bolivien, *Bulletin des Sciences Géologiques*, 45 (3-4), 135-214, 1992a.

Risacher, F., Les salars de l'Altiplano de Bolivie, *La Vie des Sciences, Compte rendus*, série générale, tome 9, n°1, p. 39-62, 1992b.

Rodbell, D.T., Subdivision of late pleistocene moraines in the Cordillera Blanca, Peru, based on rock-weathering features, soils, and radiocarbon date, *Quaternary Research*, 39, pp. 133-143, 1993.

Rojas, C.M., L. Figueroa, K.H. Janssens, P.E. Van Espen, F.C. Adams and R.E. Van Grieken, The elemental composition of airborne particulate matter in the Atacama Desert, Chile, *Science of the Total Environment*, 91, 251-267, 1990.

Ronchail, J., Variabilidad interanual de las precipitaciones en Bolivia, *Bulletin de l'Institut Français d'Etudes Andines*, 24 (3), 369-378, 1995.

Ronseaux F. and R.J. Delmas, Chemical composition of bulk atmospheric deposition to snow at Col de La Brenva (Mt Blanc area), in *Acid Deposition at High Elevation Sites*, edited by M.H. Unsworth and D. Fowler, Kluwer Academic Publishers, 491-510, 1988.

Röthlisberger, R., M.A. Hutterli, E.W. Wolff, R. Mulvaney, H. Fischer, M. Bigler, K. Goto-Azuma, M.E. Hansson, U. Ruth, M.L. Sigaard-Andersen and J.P. Steffensen, Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores: a detailed description of post-depositional processes, *Annals of Glaciology*, 35, 209-216, 2002.

Savarino, J., Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central): variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire, *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I*, 1996.

Schotterer, U., P. Schwarz and V. Rajner, From pre-bomb levels to industrial times: A complete tritium record from an alpine ice core and its relevance for environmental studies, in *International symposium on isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere*, volume 349, 581-590, Vienna, 1998.

Schotterer, U., M. Grosjean, W. Stichler, P. Ginot, C. Kull, H. Bonnaveira, B. Francou, H.W. Gäggeler, R. Gallaire, G. Hoffmann, B. Pouyaud, E. Ramirez, M. Schwikowski and J.D. Taupin, Glaciers and climate in the Andes between the Equator and 30°S: What is recorded under extreme environmental conditions?, *Climatic Change*, 59, 157-175, 2003.

Schwander, J., E.W. Wolff, F. Parrenin, J. Jouzel, J.R. Petit, C. Ritz, B. Stauffer, R. Udisti, H. Fischer, F. Wilhelms and S. Johnsen, Timescales for the Epica ice cores, *Geophys. Res. Abstracts*, vol 5, 09965, 2003.

<http://www.cosis.net/abstracts/EAE03/09965/EAE03-J-09965.pdf>

Schwerdtfeger, W., Strömungs- und Temperaturfeld der freien Atmosphäre über den Anden, *Meteorol. Rundsch.*, 14 (1), 1-6, 1961.

Schwikowski, M., U. Baltensperger and H. Gäggeler, Air/ Snow transfer studies at the high-alpine site Jungfraujoch, , in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 601-605, 1996.

Schwikowski, M., S. Brütsch, H.W. Gäggeler and U. Schotterer, A high-resolution air chemistry record from an Alpine ice core: Fiescherhorn glacier, Swiss Alps, *J. Geophys. Res.*, 104 (D11), 13709-13719, 1999.

Seinfeld J.H. and S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, INC., New York, 1326 pages, 1998.

Seltzer, G.O., D.T. Rodbell, P.A. Baker, S.C. Fritz, P.M. Tapia, H.D. Rowe and R.B. Dunbar, Early warming of tropical South America at the Last Glacial-interglacial transition, *Science*, 296 (5573), 1685-1686, 2002.

Sharma, S., L.A. Barrie, D.R. Hastie and C. Kelly, Diméthyl sulphide emissions to the atmosphere from lakes of the Canadian boreal region, *J. Geophys. Res.*, 104 (D9), 11585-11592, 1999.

Shrestha, A.B., C.P. Wake and J.E. Dibb, Chemical composition of aerosol and snow in the High Himalaya during the summer monsoon season, *Atmos. Environ.*, 21, 2815-2826, 1997.

<http://www.ccrc.sr.unh.edu/~cpw/AerosolMonsoon/Aerosolmonsoon.html>

Sicart, J.E. et al., Mesures météorologiques, hydrologiques et glaciologiques sur le glacier de Zongo, année hydrologique 1996-97, *Orstom- Bolivie, Informe n°= 57*, 119p., 1998.

Sicart, J.E., Contribution à l'étude des flux d'énergie, du bilan de masse et du débit de fonte d'un glacier tropical : le Zongo, Bolivie, *Thèse de doctorat, Université de Paris VI Jussieu, Paris*, 330 pages, 2002.

Sicart, J.E., P. Ribstein, B. Francou and R. Gallaire, Etude des précipitations et de la fonte sur un glacier tropical : le glacier du Zongo, Bolivie, 16°S, *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques*, 48 (5), 799-808 , 2003

Sigg, L., W. Stumm and P. Behra, Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Masson, 391 pages, 1992.

Silvente, E. and M. Legrand, Ammonium to sulphate ratio in aerosol and snow of Greenland and Antarctic regions, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 687-690, 1993.

Simkin, T., L. Siebert, L. McClelland, D. Bridge, C. Newhall and J.H. Latter, Volcanoes of the world, Smithsonian Institution, Hutchinson Ross, Strougsburg-Pa , 1981.

Simões, J.C. and V.S. Zagorodnov, The record of anthropogenic pollution in snow and ice in Svalbard, Norway, *Atmospheric Environment*, 35, 403-413, 2001.

Simões, J.C., J.D. Taupin, P. Ribstein, J.R. Petit, M. De Angelis, E. Ramirez, G. Hoffmann, A. Correia, R.J. Delmas, B. Dupré, P. Ginot and B. Francou, Forty years of environmental record from the Nevado Illimani ice core, Central-Eastern Andes, *J. Geophys. Res.*, in preparation, 2003.

Soden, B.J., R.T. Wetherald, G.L. Stenchikov and A. Robock, Global cooling after the eruption of Mount Pinatubo: a test of climate feedback by water vapour, *Science*, 296 (5568), 727-730, 2002

Song, C.H. and G.R. Carmichael, The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport, *Atmospheric Environment*, 33, 2203-2218, 1999.

Soruco, A. et al., Medidas meteorologicas, hidrologicas y glaciologicas sobre el glaciar de Zongo, año hidrológico 2000-2001, *IRD- Bolivia, Informe n°= 2*, 63p., 2002.

Soruco, A. et al., Medidas meteorologicas, hidrologicas y glaciologicas sobre el glaciar de Zongo, año hidrológico 2001-2002, *IRD- Bolivia, Informe n°= 2*, 53p., 2003.

Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld, Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant, *Atmos. Environ.*, 16, 983-992, 1982.

Stichler, W., U. Schotterer, K. Frohlich, P. Ginot, C. Kull, H. Gäggeler and B. Pouyaud, Influence of sublimation on stable isotope records recovered from high-altitude glaciers in the tropical Andes, *J. Geophys. Res.*, 106 (D9), 22613-22620, 2001.

Stohl, A., Computation, accuracy and applications of trajectories – A review and bibliography, *Atmos. Envir.*, 32 (6), 947-966, 1998.

Sylvestre, F., M. Servant, S. Servant-Vildary, C. Causse, M. Fournier and J.P. Ybert, Lake-Level Chronology on the Southern Bolivian Altiplano (18°-23°S) during Late-Glacial Time and the Early Holocene, *Quaternary Research*, 51, 54-66, 1999.

Swaney, D., *Bolivia*, Lonely Planet, 4° edition, 528 pages, 2001.

Tabazadeh, A. and R.P. Turco, Stratospheric chlorine injection by volcanic eruptions: HCl scavenging and implications for ozone, *Science*, 260, 1082-1086, 1993.

Talbot, R.W., M.O. Andreae, H. Berresheim, P. Artaxo, M. Garstang, R.C. Harriss, K.M. Beecher and S.M. Li, Aerosol Chemistry During the Wet Season in Central Amazonia: The Influence of Long-Range Transport, *J. Geophys. Res.*, 95 (D10), 16955-16969, 1990.

Taupin, J.D., Etat d'avancement de l'analyse de la carotte de glace de l'illimani (Bolivie), *rapport commun IRD- LGGE- LSCE*, 2000.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson, P.M. Grootes, S. Pourchet and S. Hastenrath, Tropical glaciers: potential for ice core paleoclimatic reconstructions, *J. Geophys. Res.*, 89 (D3), 4638-4646, 1984a.

Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson & B.M. Arnao, El Nino-Southern Oscillation events recorded in the stratigraphy of the tropical Quelccaya Ice Cap, Peru, *Science*, 226, 50-53, 1984b.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson and B.R. Koci, A 1500-year record of tropical precipitation in ice cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru, *Science*, 229, 971-973, 1985.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson, W. Dansgaard and P.M. Grootes, The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the Tropical Quelccaya ice cap, Peru, *Science*, 234, 361-364, 1986.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson, M.E. Davis, J. Bolzan, J. Dai, T. Yao, N. Gundestrup, X. Wu, L. Klein and Z. Xie, Holocene- Late Pleistocene climatic ice core records from Qinghai- Tibetan Plateau, *Science*, 246, 474-477, 1989.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson, M.E. Davis, P.N. Lin, K.A. Henderson, J. Cole Dai, J.F. Bolzan and K.B. Liu, Late Glacial Stage and Holocene tropical ice core records from Huascarán, Peru, *Science*, 269, 46-50, 1995.

Thompson, L.G., M.E. Davis, E. Mosley Thompson, T.A. Sowers, K.A. Henderson, V.S. Zagorodnov, P.N. Lin, V.N. Mikhalev, R.K. Campen, J.F. Bolzan, J. Cole Dai and B. Francou, A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores, *Science*, 282 (5395), 1858-1864, 1998.

Thompson, L.G., E. Mosley Thompson and K.A. Henderson, Ice-core paleoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum, *J. Quat. Sci.*, 15 (4), 377-394, 2000a.

Thompson, L.G., Ice core evidence for climate change in the Tropics: implications for our future, *Quaternary Science Reviews*, 19, 19-35, 2000b.

Thompson, L.G., K.A. Henderson, E. Mosley Thompson and P.N. Lin, The tropical ice core record of ENSO, in Diaz, H.F. et V. Markgraf, editors, *El Niño and the Southern Oscillation, Multiscale Variability and Global and Regional Impacts*, Cambridge University Press, Cambridge, pages 325-356, 2002a.

Tudhope, A.W., C.P. Chilcott, M.T. McCulloch, E.R. Cook, J. Chappell, R.M. Ellam, D.W. Lea, J.M. Lough and G.B. Shimmield, Variability in the El Niño-Southern Oscillation through a glacial-interglacial cycle, *Science*, 291 (5508), 1511-1517.

Van't Veer, R., G.A. Islebe and H. Hooghiemstra, Climatic change during the Younger Dryas chron in northern South America: a test of the evidence, *Quaternary Science Reviews*, 19, 1821-1835, 2000.

Verbeke, P., P. Van Espen and F. Adams, Energy dispersive X-Ray fluorescence analysis of sulphur, chlorine, potassium and calcium in aerosols, *Anal. Chem. Acta*, 100, 31-43, 1978.

Vimeux, F., V. Masson, G. Delaygue, J. Jouzel, J.R. Petit and M. Stievenard, A 420,000 year deuterium excess record from East Antarctica: information on past changes in the origin of precipitation at Vostok, *J. Geophys. Res.*, 106 (D23), 31863-31873, 2001.

Visser, K., R. Thunneel and L. Stott, Magnitude and timing of temperature change in the Indo-Pacific warm pool during deglaciation, *Nature*, 421 (6919), 152-155, 2003.

Voisin, D., M. Legrand and N. Chaumerliac, Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dome mountain (France), *J. Geophys. Res.*, 105 (D5), 6817-6835, 2000.

Vuille, M., D.R. Hardy, C. Braun, F. Keimig and R.S. Bradley, Atmospheric circulation anomalies associated with the 1996/1997 summer precipitation events on Sajama ice cap, Bolivia, *J. Geophys. Res.*, 103 (D10), 11191-11204; 1998b.

Vuille, M., Atmospheric circulation over the Bolivian Altiplano during dry and wet periods and extreme phases of the Southern Oscillation, *Int. J. Clim.*, 19 (14), 1579-1600, 1999.

Vuille, M., R.S. Bradley and F. Keimig, Interannual climate variability in the central Andes and its relation to tropical Pacific and Atlantic forcing, *J. Geophys. Res.*, 105 (D10), 12447-12460, 2000.

Waddington, E.D., J. Cunningham and S.L. Harder, The effects of snow ventilation on chemical concentrations, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 403-451, 1996.

Wagenbach, D., Environmental Records in Alpine Glaciers, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, edited by H. Oeschger and Jr C.C. Langway, John Wiley and sons, 69-83, 1989.

Wagnon, P., R. Delmas and M. Legrand, Loss of volatile species from upper firn layers at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, vol. 104 (D3), 3423-3431, 1999a.

Wagnon, P., P. Ribstein, B. Francou and B. Pouyaud, Annual cycle of energy balance of Zongo Glacier, Cordillera Real, Bolivia, *J. Geophys. Res.*, 104 (D4), 3907-3923, 1999b

Wagnon, P., Analyse du bilan d'énergie d'un glacier tropical, application à la relation glacier-climat, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier- Grenoble I*, 199p., 1999.

Wagnon, P., Proposition pour une Action Concertée Incitative « Jeunes Chercheurs » 2001, *Appel à propositions de la Direction de la Recherche au Ministère de la Recherche*, 12 pages, 2001.

Wagnon, P. et E. Berthier, Compte-rendu de mission, Illimani, 6340m, 20-27 mai 2001, Rapport de terrain, *IRD interne*, 2001.

Wagnon, P., Compte-rendu de mission, Illimani, 6340m, 17-21 février 2002, Rapport de terrain, *IRD interne*, 2002.

Wagnon, P., J.E. Sicart, E. Berthier and J.P. Chazarin, Wintertime high-altitude surface energy balance of a Bolivian glacier, Illimani, 6340m above sea level, *J. Geophys. Res.*, vol 108, 2003.

Walbroeck, C. and L. Labeyrie, Deep sea records of past climatic variability, *J. Phys. IV France*, 12, DOI: 10.1051/jp4:20020453, 2002.

Weller, R., F. Göktas, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel and H. Miller, Post depositional losses of methanesulfonate, nitrate and chloride at the Epica deep-drilling site in Dronning, Maud Land, Antarctica, *Geophys. Res. Abstracts*, 5, 00041, 2003
<http://www.cosis.net/abstracts/EAE03/00041/EAE03-J-00041.pdf>

White, J.W.C, P. Brimblecombe, C. Brühl, C.I. Davidson, R.J. Delmas, G. Gravenhorst, K.O. Münnich, S.A. Penkett, U. Schotterer, G.E. Shaw and D. Wagenbach, Group Report: How Do Glaciers Record Environmental Processes and Preserve Information?, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, edited by H. Oeschger and Jr C.C. Langway, John Wiley and sons, 85-98, 1989.

Willeke, K. and P.A. Baron, Aerosol Measurement : Principles Techniques and Applications, Van Nostrand Reinhold, 876 pages, 1993.

Wolff, E., Nitrate in polar ice, in *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, NATO ASI Ser., Ser., vol. 30, edited by R. Delmas, pp 195-224, Springer-Verlag, New York, 1995.

Wolff, E.W., Location, movement and reactions of impurities in solid ice, in *Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI Ser., Ser. I: Global Environmental change, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, Springer Verlag, New York, vol. 43, 541-560, 1996.

Wolff, E., History of the Atmosphere from Ice Cores, in *From Weather Forecasting to Exploring the Solar System*, Edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, ERCA, vol. 4, chap. IX, 147-177, 2000.

Zweifel, B., Kernbohrungen in kalten Gletschern (Ice core drilling in cold glaciers), *Diploma, Eidg. Techn. Hochsch. Zürich*, 2000.



LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183

*Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier*

54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP96 38402 SAINT-MARTIN-D'HERES Cedex (France)

INSTITUT DE RECHERCHE
POUR LE DEVELOPPEMENT

ANNEXES DE THESE :

ETUDE DES PHENOMENES DE DEPOT ET POST-DEPOT DE LA NEIGE ANDINE
SUR UN SITE TROPICAL D'ALTITUDE, ILLIMANI, BOLIVIE, 6340 M, EN VUE DE
L'INTERPRETATION D'UNE CAROTTE DE GLACE

Hervé BONNAVEIRA

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers
Soutenue le 5 novembre 2004

Annexe A : Continuation des profils chimiques de la carotte de glace A de l'Illimani de 50 à 100 mètres

Annexe B : Données pluviométriques des années 2000-2001, 2001-2002 et 2002-2003 à Plataforma Zongo

Annexe C : Profils de concentration le long des puits de neige profonds sur l'Illimani

Annexe D : Composition chimique de la neige de surface

Annexe E : Composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo

Annexe F : Récit d'un séjour sur l'Illimani : mai 2002



Table des annexes

Annexe A : Continuation des profils chimiques de la carotte de glace A de l'Illimani de 50 à 100 mètres..... I

Identifiant	Nom de la figure ou du tableau	Page
Tab A.1	Bilan des principaux résultats de la chimie sur la carotte A et futurs résultats attendus de 50 à 100 m	I
Tab A.2	Bilan sur la découpe de la carotte de glace A pour la chimie	II
Fig A.1	Echantillonnage pour les sections à forte inclinaison des couches	III
Tab A.3	Bilan sur la décontamination et les analyses des échantillons précédemment découpés	IV
Tab A.4	Comparaison des résultats d'analyses sur des sections juxtaposées de la 1 ^{ère} découpe et de la continuation	IV
Fig A.2	Continuation du profil chimique de F ⁻	V
Fig A.3	Continuation du profil chimique de CH ₃ COO ⁻	VI
Fig A.4	Continuation du profil chimique de HCOO ⁻	VII
Fig A.5	Continuation du profil chimique de CH ₃ SO ₃ ⁻	VIII
Fig A.6	Continuation du profil chimique de Cl ⁻	IX
Fig A.7	Continuation du profil chimique de NO ₃ ⁻	X
Fig A.8	Continuation du profil chimique de SO ₄ ²⁻	XI
Fig A.9	Continuation du profil chimique de C ₂ O ₄ ²⁻	XII
Fig A.10	Continuation du profil chimique de Na ⁺	XIII
Fig A.11	Continuation du profil chimique de NH ₄ ⁺	XIV
Fig A.12	Continuation du profil chimique de K ⁺	XV
Fig A.13	Continuation du profil chimique de Mg ²⁺	XVI
Fig A.14	Continuation du profil chimique de Ca ²⁺	XVII
Fig A.15	Continuation du profil chimique du bilan ionique	XVIII
Fig A.16	Continuation du comptage saisonnier de 50 à 67,5 m jusqu'en 1830 +/- 10 ans et de la courbe de variation de l'épaisseur annuelle	XIX
Fig A.17	Profil âge-profondeur des 100 premiers mètres de la carotte de glace A de l'Illimani	XX
Tab A.5	Evolution du bilan ionique, des concentrations de F ⁻ , Cl ⁻ _{exc} , SO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ _{exc} et Ca ²⁺ sur deux périodes correspondant à des éruptions volcaniques de 50 à 100m	XXI
Fig A.18	Enregistrement de l'éruption du Krakatoa dans la carotte de glace de l'Illimani	XXI
Fig A.19	Enregistrement d'une autre éruption volcanique entre 92,5 et 93,3 m	XXI
Tab A.6	Concentrations moyennes et écart-types de la neige pré-industrielle, de la neige des années 1883-1885 en comparaison de la neige actuelle	XXII
Fig A.20	Composition ionique de ces trois types de neige de l'Illimani	XXII
Tab A.7	Matrice de corrélation de la neige pré-industrielle	XXIII

Annexe B : Données pluviométriques à Plataforma Zongo..... XXV

Tab B.1	Précipitations journalières brutes du pluviomètre de la COBEE à Plataforma Zongo pour l'année hydrologique 2000-2001	XXV
Tab B.2	Précipitations journalières du pluviomètre Géonor pour l'année hydrologique 2001-2002	XXVI
Tab B.3	Précipitations journalières du pluviomètre Géonor pour l'année hydrologique 2002-2003	XXVII

Annexe C : Profils de concentration le long des puits de neige profonds sur l'Illimani..... XXIX

Fig C.1	Profils chimiques des puits profonds pour F^-	XXX
Fig C.2	Profils chimiques des puits profonds pour CH_3COO^-	XXX
Fig C.3	Profils chimiques des puits profonds pour $HCOO^-$	XXXI
Fig C.4	Profils chimiques des puits profonds pour $CH_3SO_3^-$	XXXI
Fig C.5	Profils chimiques des puits profonds pour Cl^-	XXXII
Fig C.6	Profils chimiques des puits profonds pour NO_3^-	XXXII
Fig C.7	Profils chimiques des puits profonds pour SO_4^{2-}	XXXIII
Fig C.8	Profils chimiques des puits profonds pour $C_2O_4^{2-}$	XXXIII
Fig C.9	Profils chimiques des puits profonds pour Na^+	XXXIV
Fig C.10	Profils chimiques des puits profonds pour NH_4^+	XXXIV
Fig C.11	Profils chimiques des puits profonds pour K^+	XXXV
Fig C.12	Profils chimiques des puits profonds pour Mg^{2+}	XXXV
Fig C.13	Profils chimiques des puits profonds pour Ca^{2+}	XXXVI
Fig C.14	Profils chimiques des puits profonds pour le bilan ionique	XXXVI

Annexe D : Composition chimique de la neige de surface..... XXXVII

Fig D.1	Profils chimiques sur 30 cm des ions majoritaires sur le site principal en mai 2001	XXXVII
Fig D.2	Puits de variabilité spatiale des ions majoritaires en mai 2001	XXXIX
Fig D.3	Devenir de la neige de surface de mai 2001 dans les puits profonds	XL
Fig D.4	Evolution temporelle de la chimie des précipitations fraîches de février 2002	XLII
Fig D.5	Position des profils des précipitations fraîches de février 2002 par rapport aux puits profonds	XLIV
Fig D.6	Evolution temporelle de la chimie en surface en mai- juin 2002	XLVI
Fig D.7	Profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal et le site secondaire en mai 2002	XLIX
Fig D.8	Profils chimiques du puits P(8) de juin 2002 par rapport aux profils des puits profonds	LIII

Fig D.9	Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002	LV
Fig D.10	Comparaison des profils chimiques de surface de juillet 2003 et juin 2002	LVIII

Annexe E : Composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo..... LXI

Fig E.1	Suivi temporel de la concentration en F^- dans les aérosols	LXI
Fig E.2	Suivi temporel de la concentration en CH_3COO^- dans les aérosols	LXI
Fig E.3	Suivi temporel de la concentration en $HCOO^-$ dans les aérosols	LXII
Fig E.4	Suivi temporel de la concentration en $CH_3SO_3^-$ dans les aérosols	LXII
Fig E.5	Suivi temporel de la concentration en Cl^- dans les aérosols	LXIII
Fig E.6	Suivi temporel de la concentration en NO_3^- dans les aérosols	LXIII
Fig E.7	Suivi temporel de la concentration en SO_4^{2-} dans les aérosols	LXIV
Fig E.8	Suivi temporel de la concentration en $C_2O_4^{2-}$ dans les aérosols	LXIV
Fig E.9	Suivi temporel de la concentration en Na^+ dans les aérosols	LXV
Fig E.10	Suivi temporel de la concentration en NH_4^+ dans les aérosols	LXV
Fig E.11	Suivi temporel de la concentration en K^+ dans les aérosols	LXVI
Fig E.12	Suivi temporel de la concentration en Mg^{2+} dans les aérosols	LXVI
Fig E.13	Suivi temporel de la concentration en Ca^{2+} dans les aérosols	LXVII
Fig E.14	Suivi temporel du bilan ionique dans les aérosols	LXVIII
Tab E.1	Niveaux des blancs des autres espèces mesurées et pourcentages de validité des échantillons	LXIX
Tab E.2	Base de données des concentrations des autres espèces mesurées dans les aérosols de Plataforma Zongo	LXIX
Fig E.15	Suivi temporel de la concentration des autres espèces chimiques mesurées.	LXX
Fig E.16	Corrélation des autres anions organiques mesurés avec $C_2O_4^{2-}$	LXXII

Annexe F : Récit d'un séjour sur l'Illimani : mai 2002..... LXXIII

Fig F.1	Naufrage sur une île déserte	LXXXIII
Fig F.2	Fin de l'épreuve initiatique	LXXXIII

Annexe A : Continuation des profils chimiques de la carotte de glace A de l'Illimani de 50 à 100 m

La plupart des résultats précédents ont été obtenus de 0 à 50 m. La continuation du travail d'analyses en chimie sur la carotte de glace A de l'Illimani sur les 50 mètres suivants était une partie importante de cette thèse : 960 échantillons ont été découpés et analysés par chromatographie ionique. Les interprétations sont en cours (*De Angelis et al., en préparation*) et ne seront pas discutées ici.

Tableau A.1 : Bilan des principaux résultats de la chimie sur la carotte A et futurs résultats attendus de 50 à 100 m

	Résultats acquis après la 1 ^{ère} découpe de la carotte de glace Illimani	Intérêts de continuer les analyses chimiques : 50-100 m
Datation	<ul style="list-style-type: none"> - Etude multiproxy jusqu'à 50 m donnant une datation de 1919 à 1999 A.D. (<i>Correia et al., 2003a, De Angelis et al., 2003</i>) - Position des années 1815-1817 A.D. (Tambora) à 71-72 m (<i>De Angelis et al., 2003, Ramirez et al., 2003</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> - Obtenir une datation annuelle le plus loin possible - Confirmer les datations de 1747 +/- 20 A.D. à 87m par les isotopes stables (<i>Ramirez et al., 2003</i>) et de 1619 +/- 68 A.D. à 96m par l'ECM (<i>Knüsel et al., 2003b</i>)
Accumulation	<ul style="list-style-type: none"> - Forte diminution de l'épaisseur annuelle des couches avec la profondeur : tendance non élucidée (<i>Correia, 2003</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> - Chercher une éventuelle variation de l'accumulation au Petit Age de Glace
Volcanisme	<ul style="list-style-type: none"> - Enregistrement des éruptions Pinatubo, Agung et Tambora : dépôts troposphériques et stratosphériques (<i>De Angelis et al., 2003</i>) - Interprétation du signal de l'ECM (<i>De Angelis et al., 2003</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> - Etendre ces interprétations à d'autres éruptions volcaniques (Krakatoa).
Sources des ions	<ul style="list-style-type: none"> - Mise en évidence des nombreuses sources potentielles d'aérosols (<i>De Angelis et al., en préparation</i>) - Contribution anthropique pour les métaux lourds (<i>Correia et al., 2003b</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> - Mieux identifier les sources naturelles dans un contexte pré-industriel - Comprendre l'évolution de la biomasse continentale

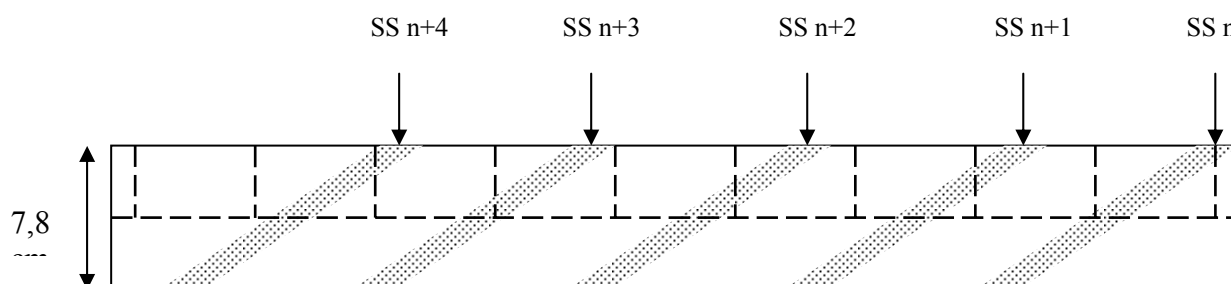
Tableau A.2 : Bilan sur la découpe de la carotte de glace A pour la chimie

Section de carotte (m)	1 ^{ère} découpe		Continuation		Commentaires
	Résolu tion	Nombre Ech.	Résolu tion	Nombre Ech.	
0- 14,4	8 à 16	121			Névé sans cohésion
14,4- 49,6	6 cm	533			Daté jusqu'à 1919 A.D.
49,6- 67,5			3 cm	562	Au moins 4-5 échantillons par an
67,5- 68,8	6 cm	17			
68,8- 70,9			6 cm	32	
70,9- 72,3	6 cm	17			Section particulière : pic d'ECM
72,3- 81,9			6 cm	157	
81,9- 82,5	6 cm	9			
82,5- 83,9			6 cm	24	
83,9- 84,6			1,5 cm	28	Section découpée à haute résolution
84,6- 85,8	6 cm	16			
85,8- 89,7			6 cm	52	Inclinaison des couches de 45° à 60°
89,7-90,3	6 cm	8			
90,3-91,7			6 cm	22	
91,7- 93,0	6 cm	17			Section particulière : pic d'ECM
93,0- 100,5			6 cm	83	Mauvaise qualité, mesures mitées
100,5- 112,2					Chips inexploitable pour la chimie
112,2- 132,3					Section de bonne qualité
132,3- 135,9			1 cm	306	Section entièrement découpée
135,9- 136,7					Section « contaminée » par le bed rock

La découpe s'est effectuée dans les chambres froides des entrepôts Stef du Fontanil. Seule une moitié de carotte a été utilisée. L'autre a été conservée ou a servi pour les analyses des isotopes du soufre (*Ferron, 2004*). Les échantillons, emballés sous gaines plastiques soudées, sont stockés aux congélateurs du laboratoire en attendant leur décontamination et leur analyse. Nous avons opté pour un découpage fin de 3 cm de 50 à 67,5 m où le nombre d'échantillons par an était alors de 4. Après la section suivante (67,5- 68,8 m) qui avait été découpée lors de la 1^{ère} phase, nous sommes passés à une résolution de 6 cm. Le morceau 83,9-84,6 m a également été découpé à haute résolution (ce qui a nécessité trois quarts de carotte) dans le but d'avoir l'épaisseur de la couche annuelle à cette profondeur. Plus profond, les sections sont en mauvais état et de ce fait n'ont pu être que partiellement exploitées. Au total, de 50 à 100m, nous disposons de 960 échantillons. Le découpage a été arrêté à 100,5 m en raison de la présence de débris (chips) sur 12 m de longueur. Les 5 derniers mètres (sauf les deux tubes du bed rock) ont été entièrement découpés à très haute résolution pour dater l'âge maximum de la glace (*Ramirez et al., 2003*).

. Plusieurs niveaux de poussières ont pu être observés visuellement. Leur inclinaison de 20-30° au début, devient de 45 à 60° à partir de 85,8 m. Cependant, ils ne sont pas toujours visibles au moment de la découpe, ce qui peut biaiser l'échantillonnage (fig A.1).

Carotte en un seul morceau : quelle que soit la résolution, chaque échantillon contient une partie de saison sèche et une partie de saison humide → lissage du signal



La même carotte en deux morceaux : en cas de retournement d'un des deux morceaux, la même couche (SS n+2) peut être échantillonnée deux fois → signal faussé au niveau de SS n+2

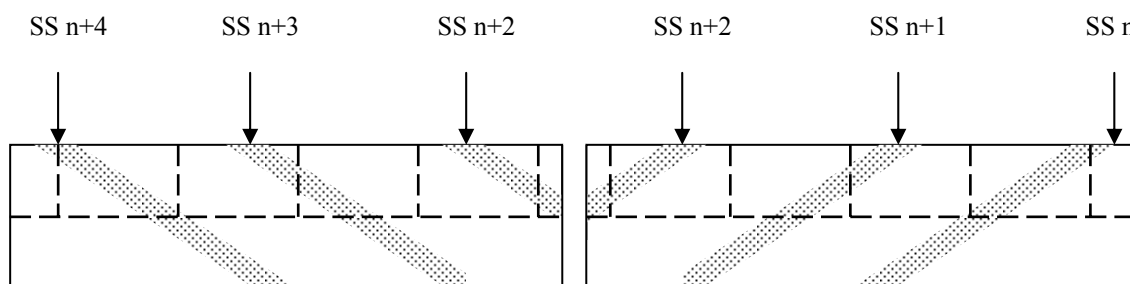


Fig A.1 : Echantillonnage pour les sections à forte inclinaison des couches (sections au delà de 85,8 m)

SS n = Saison Sèche de l'année n

Tableau A.3 : Bilan sur la décontamination et les analyses des échantillons précédemment découpés

	1 ^{ère} découpe	Continuation (50- 100 m)	Fond de la carotte
Décontamination	- Au rabot jusqu'à 30m (LGGE) - Lavage- rinçage après 30 m (LGGE)	- Lavage- rinçage (LGGE)	- Lavage- rinçage (LGGE)
Analyses	- Mesure des poussières au Coulter (50µ) (LGGE) - Mesure des ions majeurs par IC (LGGE), - Mesure des éléments trace par ICP-MS (LMTG, Toulouse).	Mesure des poussières au Coulter (100µ) (LGGE) - Mesure des ions majeurs par IC (LGGE),	Mesure des poussières au Coulter (50µ) (LGGE) - Mesure des ions majeurs par IC (PSI, Villigen, CH), - Mesure de $\delta^{18}\text{O}$ et δD par spectrométrie de masse (LSCE, Saclay)

Tableau A.4 : Comparaison des résultats d'analyses sur des sections juxtaposées de la 1^{ère} découpe (mesures par M. De Angelis) et de la continuation (mesures par H. Bonnaveira) : $C_{\text{moy}} \pm \sigma$ en ppb (ng g^{-1})

Sections juxtaposées		F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Raccordement des profils à 50m	46,3-49,6m: 1 ^{ère} découpe (N= 50)	0,3 +/- 0,4	22 +/- 9	78 +/- 46	1,1 +/- 1,1	28 +/- 28	111 +/- 58	167 +/- 140	2,4 +/- 3,2	13 +/- 14	56 +/- 36	8 +/- 10	6,6 +/- 5,9	27 +/- 29
	49,6-51,2m: continuation (N= 50)	0,7 +/- 0,8	29 +/- 19	79 +/- 52	0,7 +/- 0,9	30 +/- 29	109 +/- 57	191 +/- 179	2,9 +/- 4,0	14 +/- 15	35 +/- 33	9 +/- 11	8,4 +/- 8,0	35 +/- 39
	67,5-68,8m: 1 ^{ère} découpe (N=17)	0,5 +/- 0,3	18 +/- 7	62 +/- 35	1,3 +/- 1,0	25 +/- 18	100 +/- 40	119 +/- 77	4,5 +/- 3,6	16 +/- 13	44 +/- 24	7,5 +/- 5,7	6,4 +/- 4,9	23 +/- 22
	67,2-67,5 + 68,8-69,6m: continuation (N= 10+10)	0,4 +/- 0,5	23 +/- 5	75 +/- 36	1,1 +/- 1,0	29 +/- 17	130 +/- 72	112 +/- 60	3,4 +/- 3,3	15 +/- 12	54 +/- 30	8,0 +/- 5,6	8,4 +/- 5,4	32 +/- 25

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

N, nombre d'échantillons pour le calcul

Pour la dernière section, N= 10+10 : 10 échantillons au-dessus, 10 échantillons en-dessous

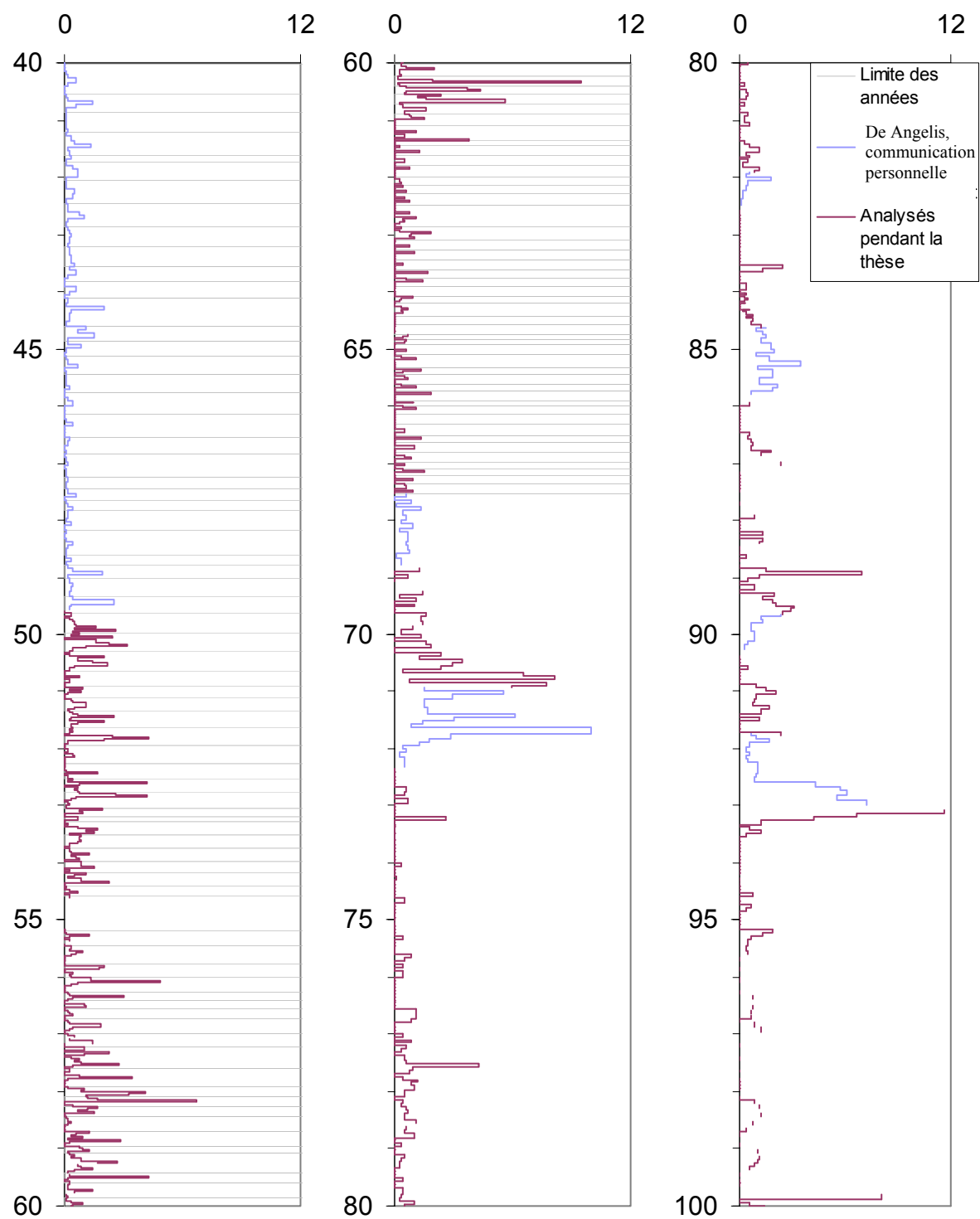


Fig A.2 : Continuation du profil chimique de F^- (ng g⁻¹)

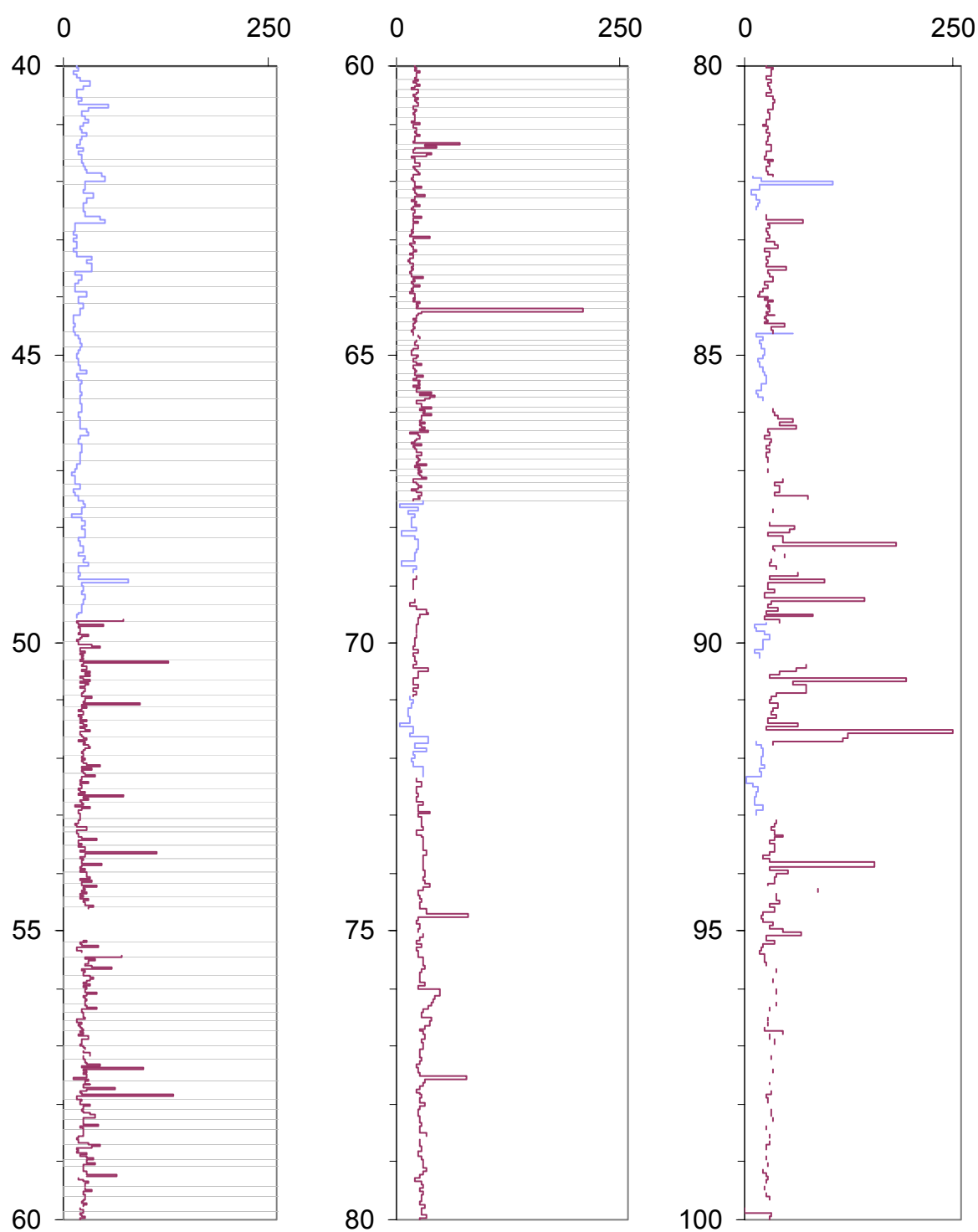


Fig A.3 : Continuation du profil chimique de CH_3COO^- (ng g^{-1})

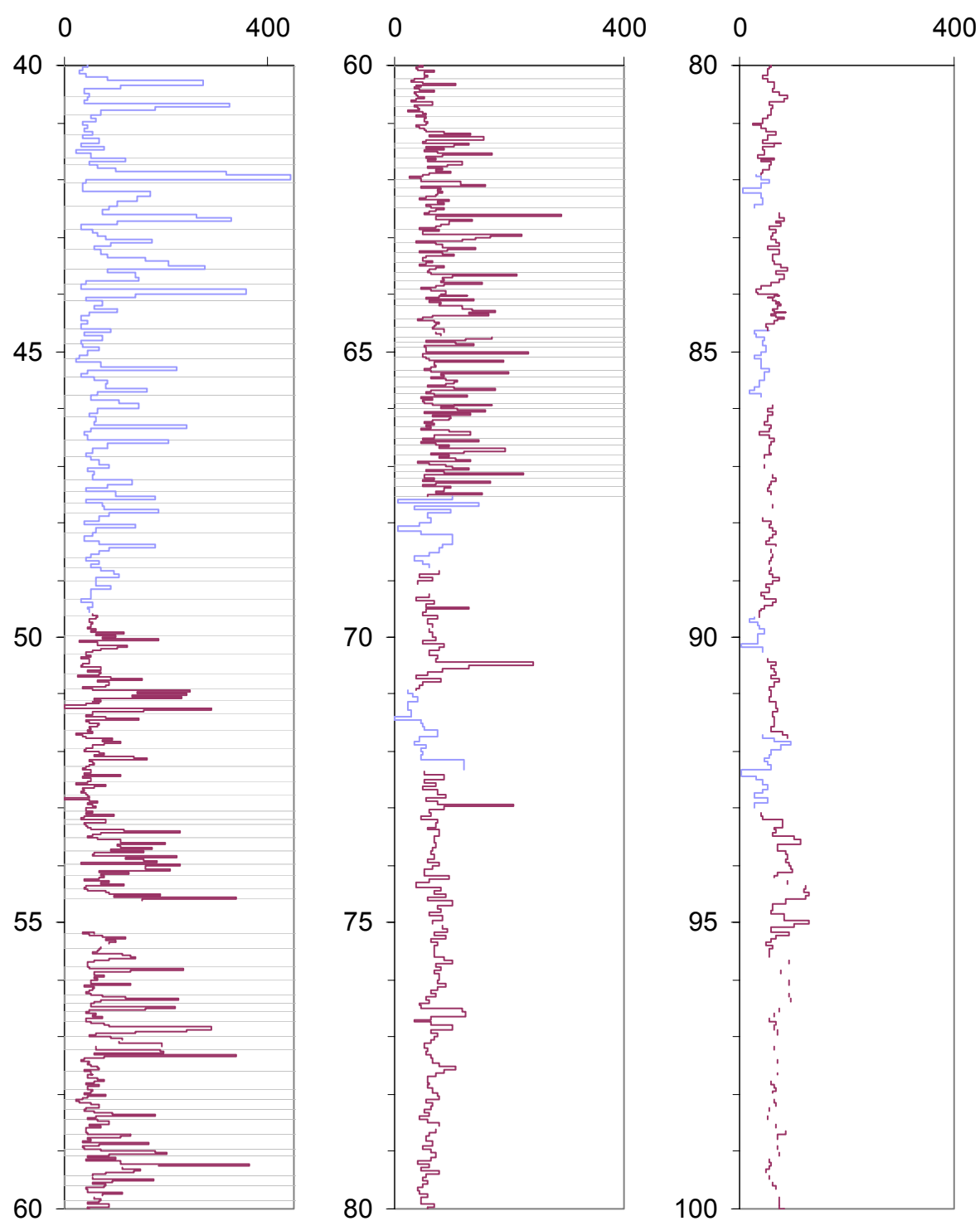


Fig A.4 : Continuation du profil chimique de HCOO^- (ng g^{-1})

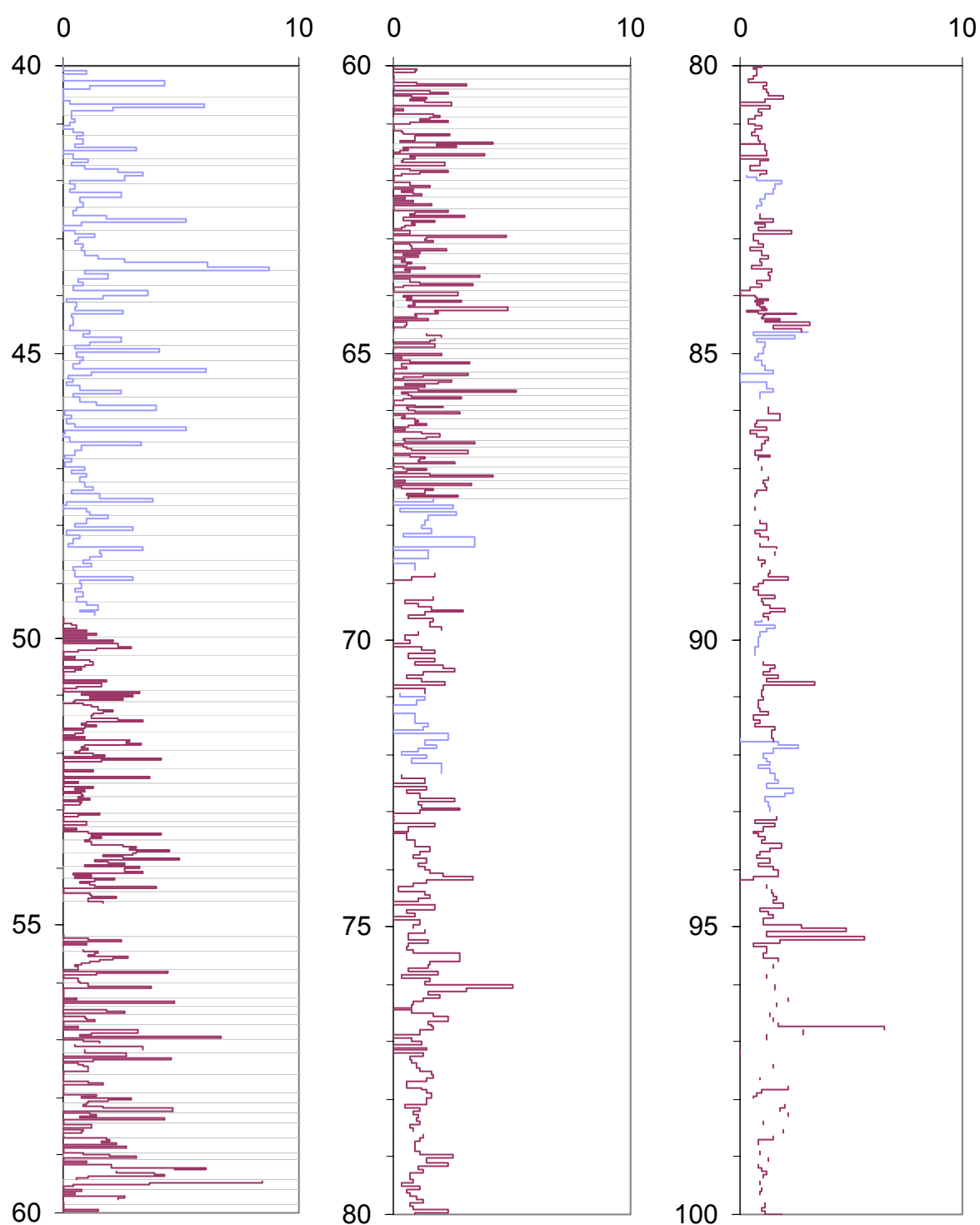


Fig A.5 : Continuation du profil chimique de CH_3SO_3^- (ng g^{-1})

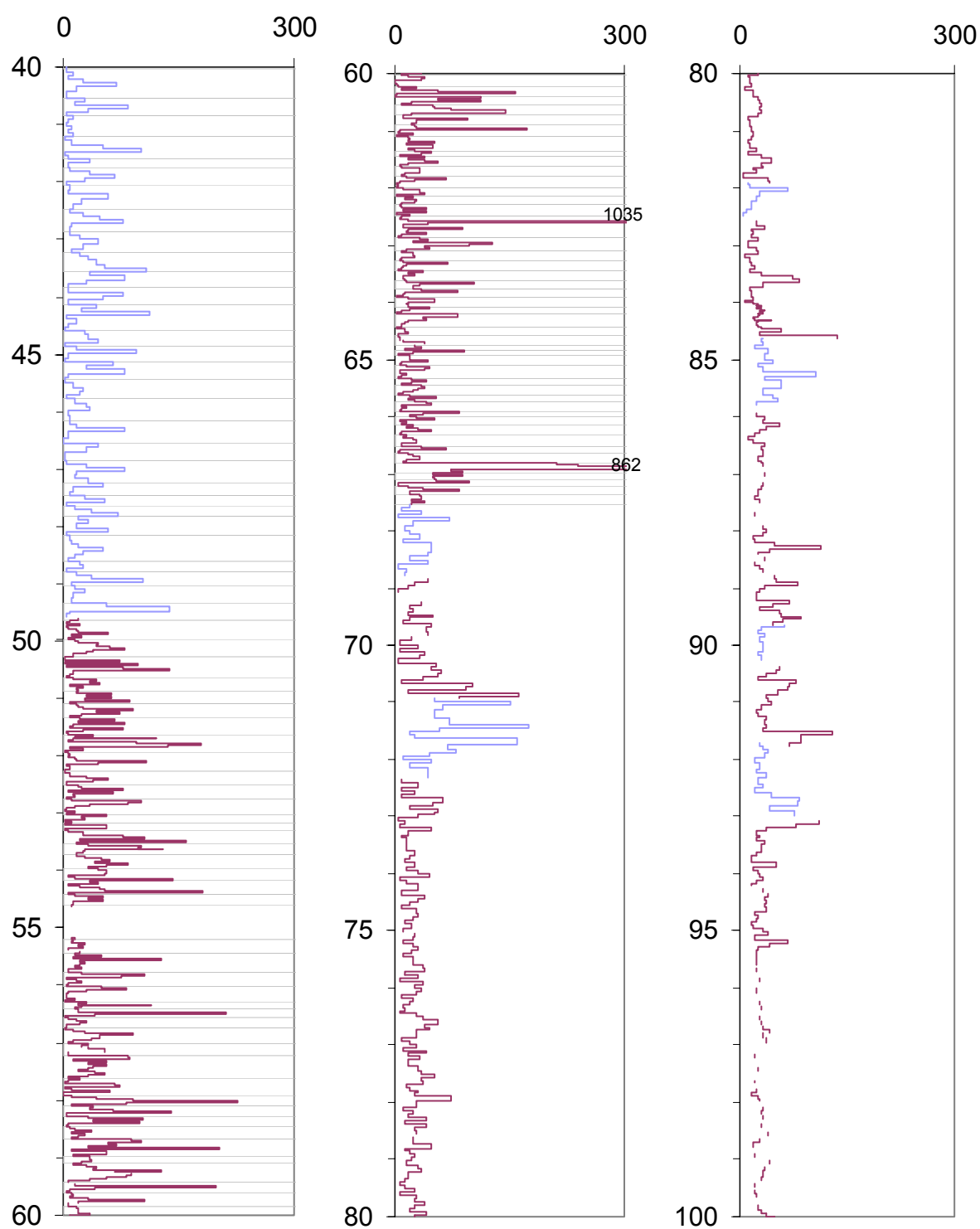


Fig A.6 : Continuation du profil chimique de Cl^- (ng g⁻¹)

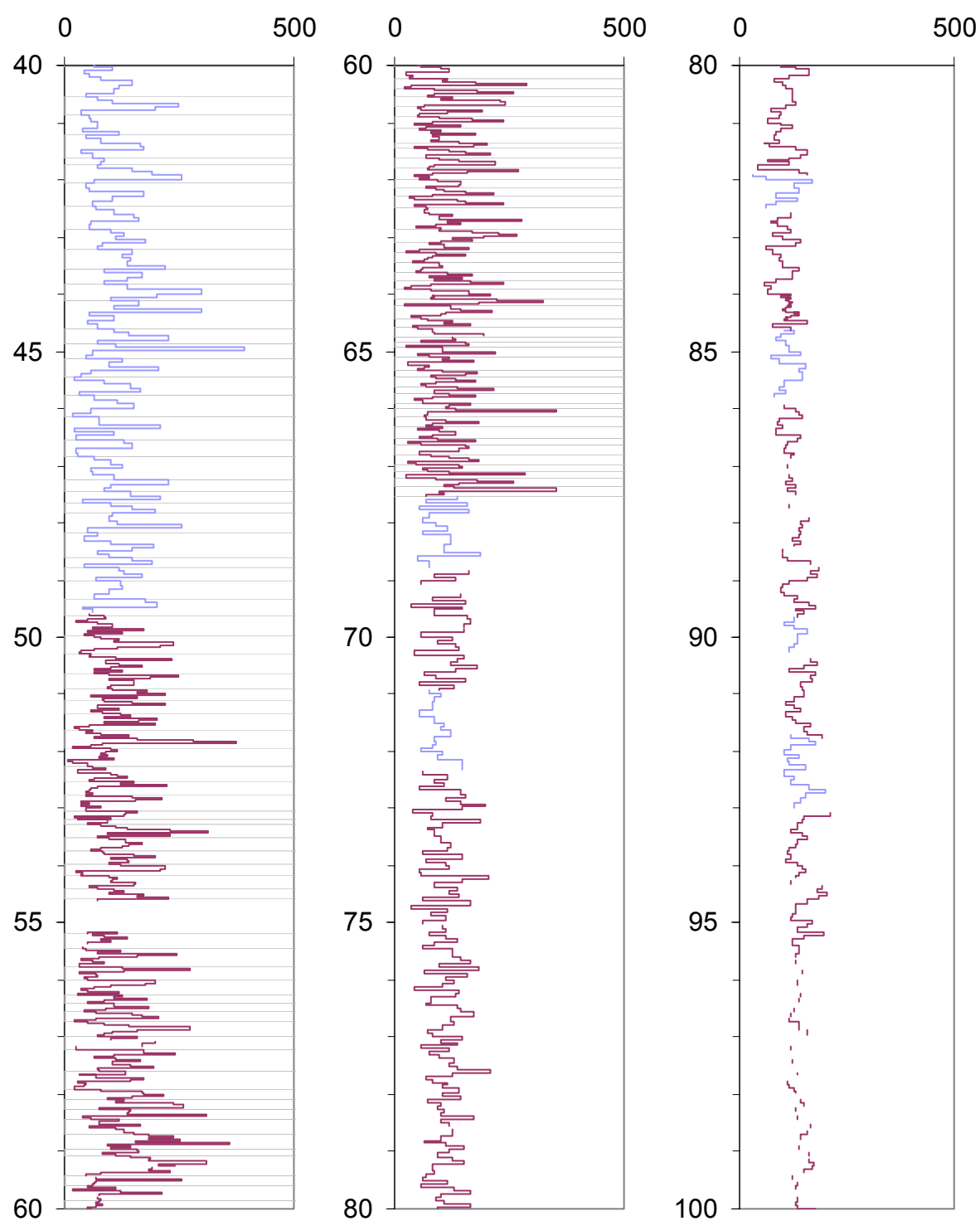


Fig A.7 : Continuation du profil chimique de NO_3^- (ng g^{-1})

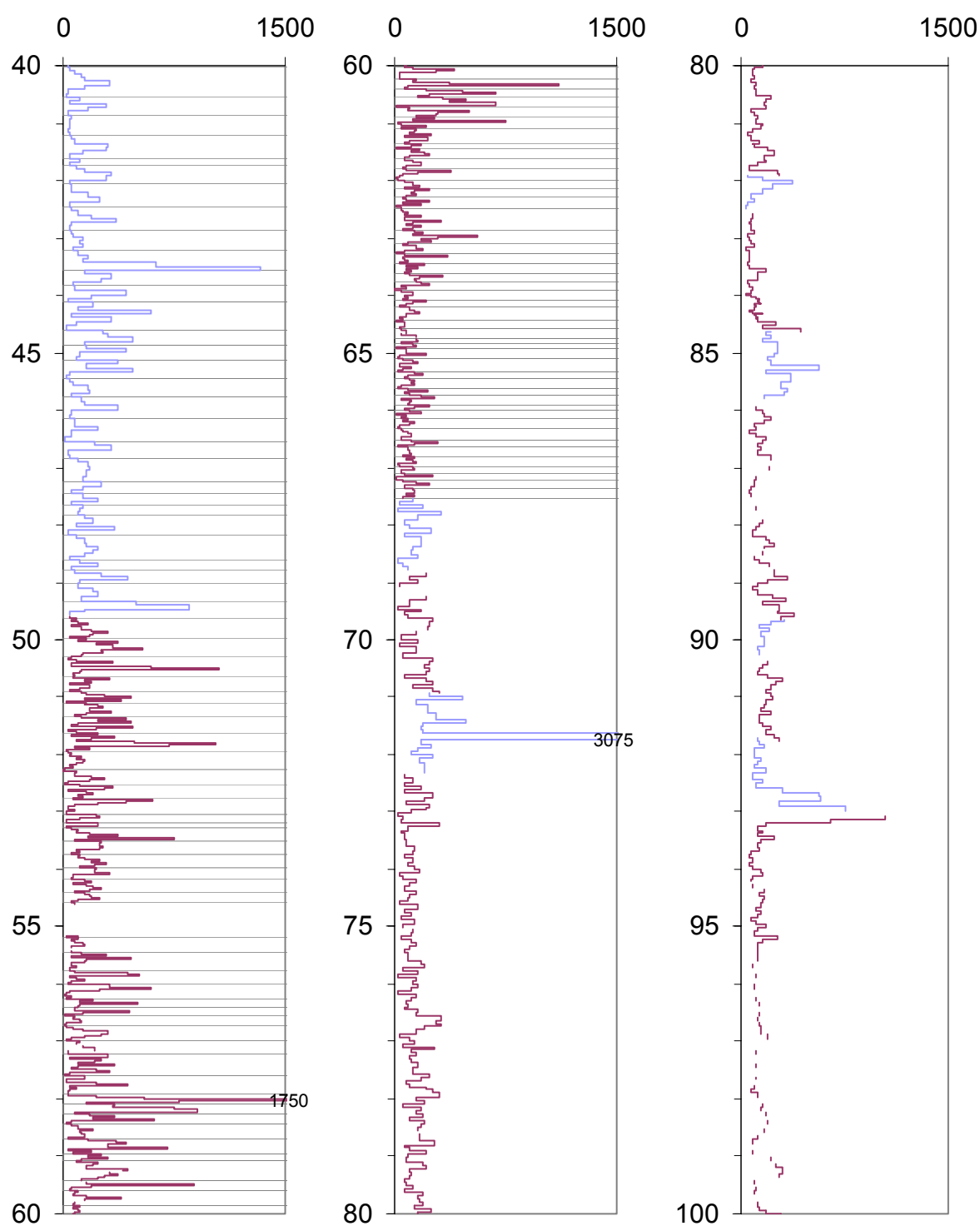


Fig A.8 : Continuation du profil chimique de SO_4^{2-} (ng g^{-1})

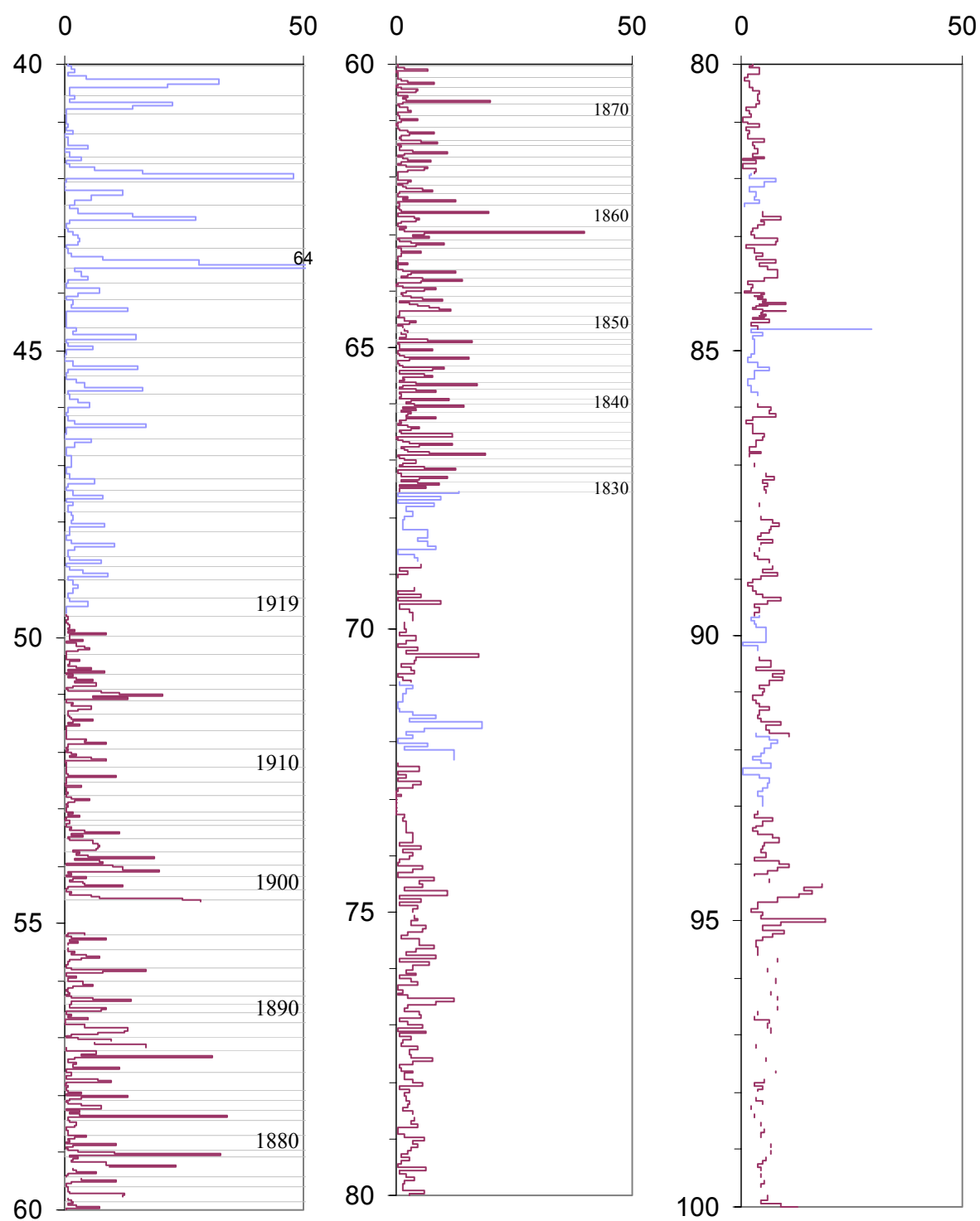


Fig A.9 : Continuation du profil chimique de $C_2O_4^{2-}$ ($ng\ g^{-1}$)

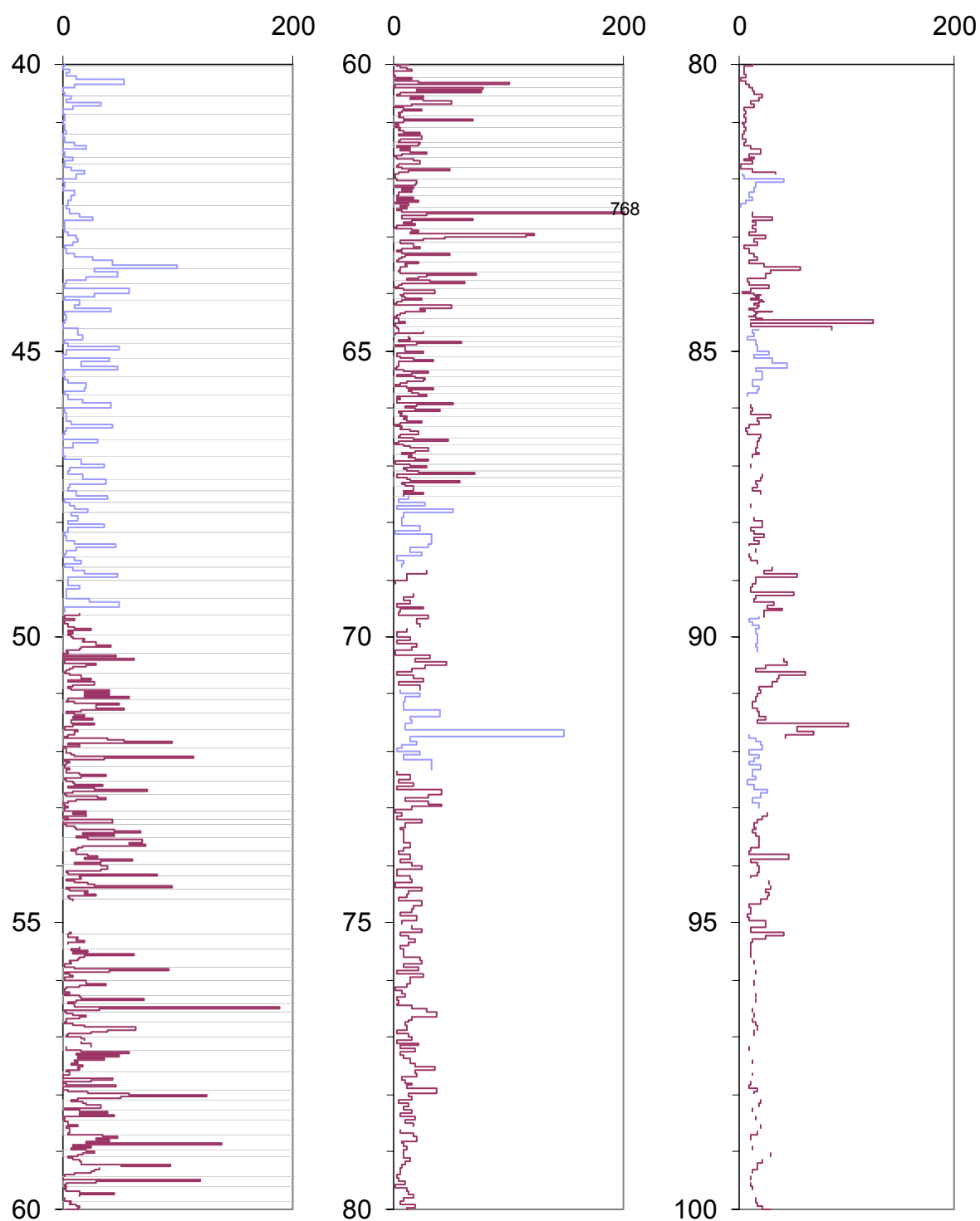


Fig A.10 : Continuation du profil chimique de Na^+ (ng g^{-1})

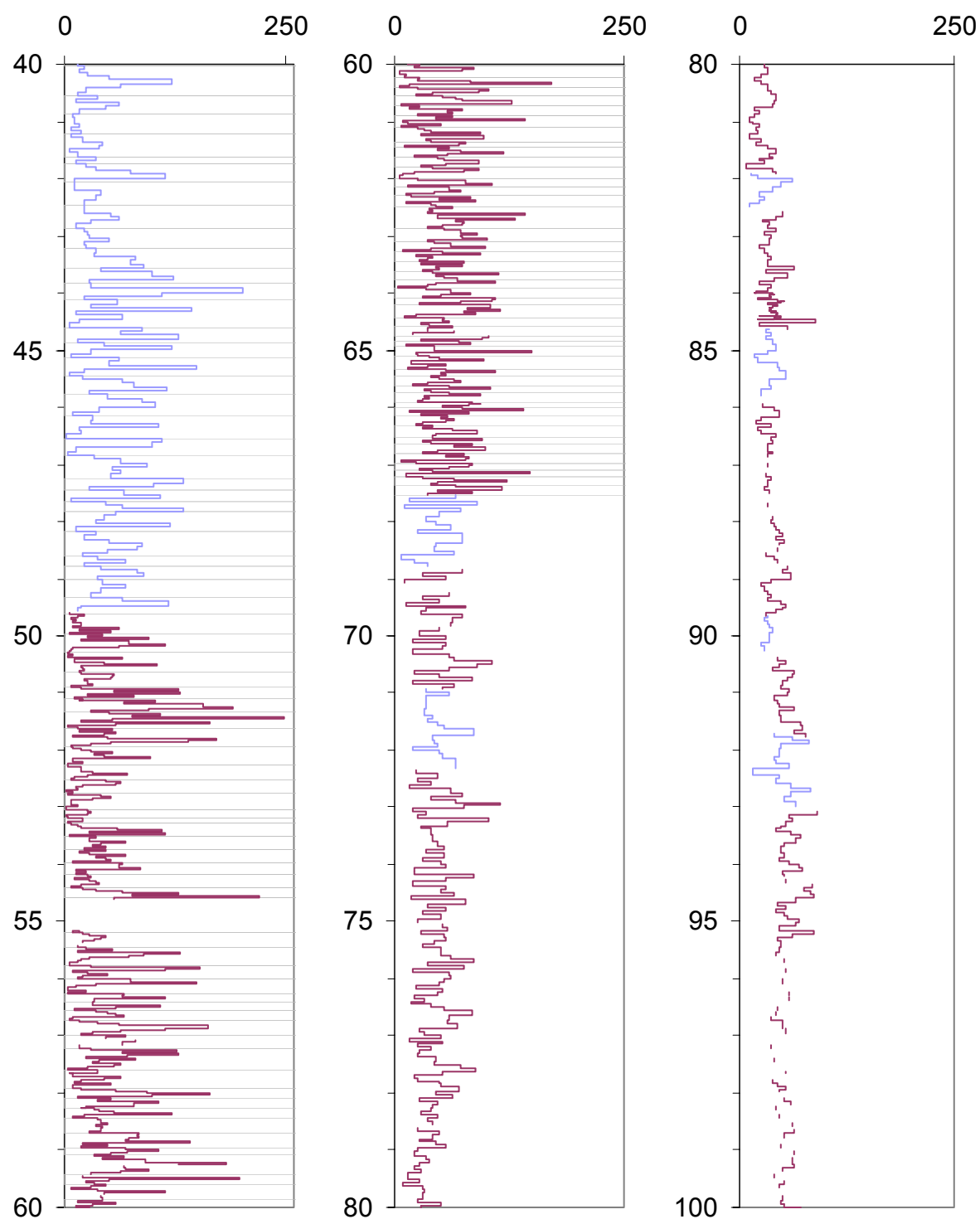


Fig A.11 : Continuation du profil chimique de NH_4^+ (ng g^{-1})

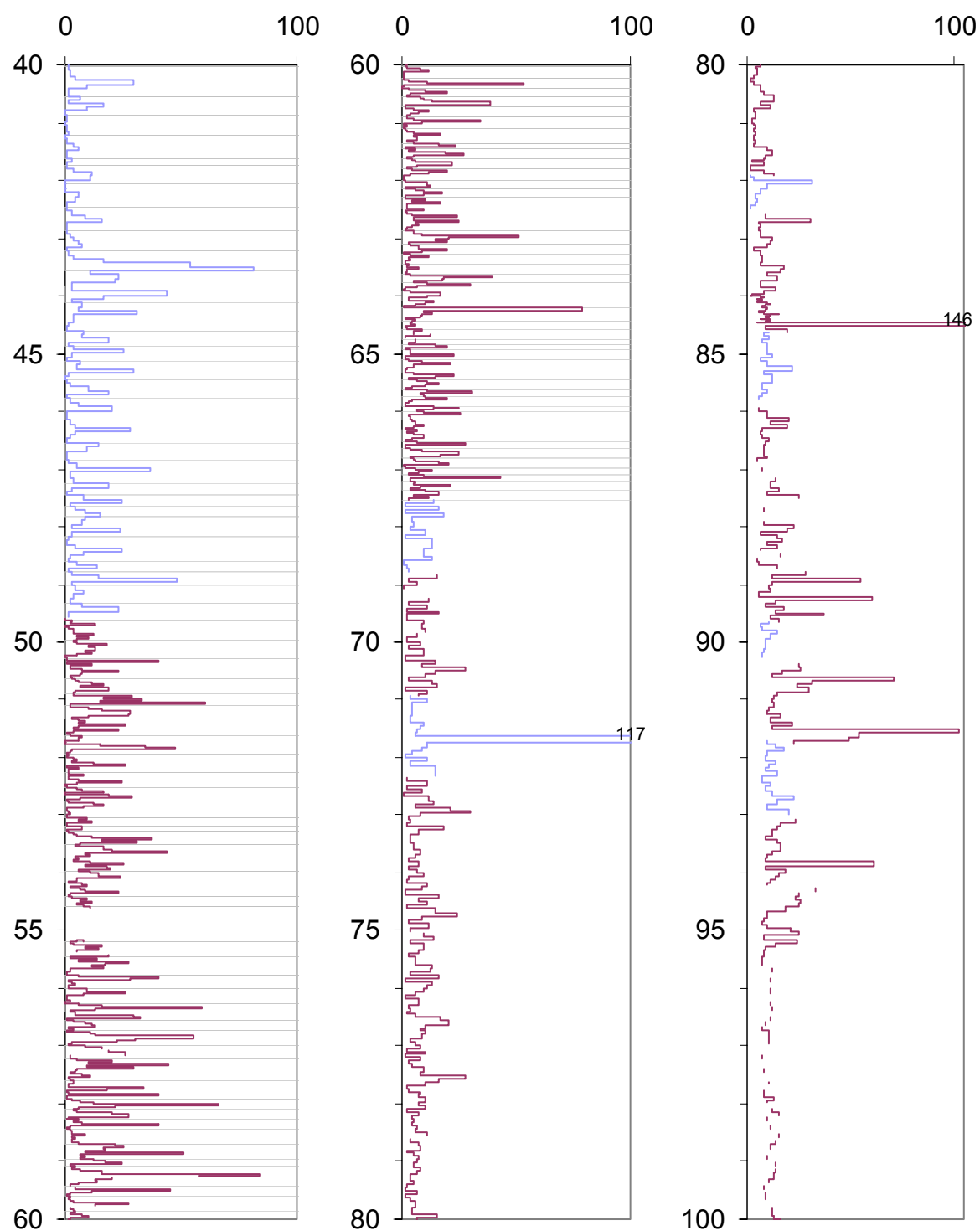


Fig A.12 : Continuation du profil chimique de K^+ (ng g⁻¹)

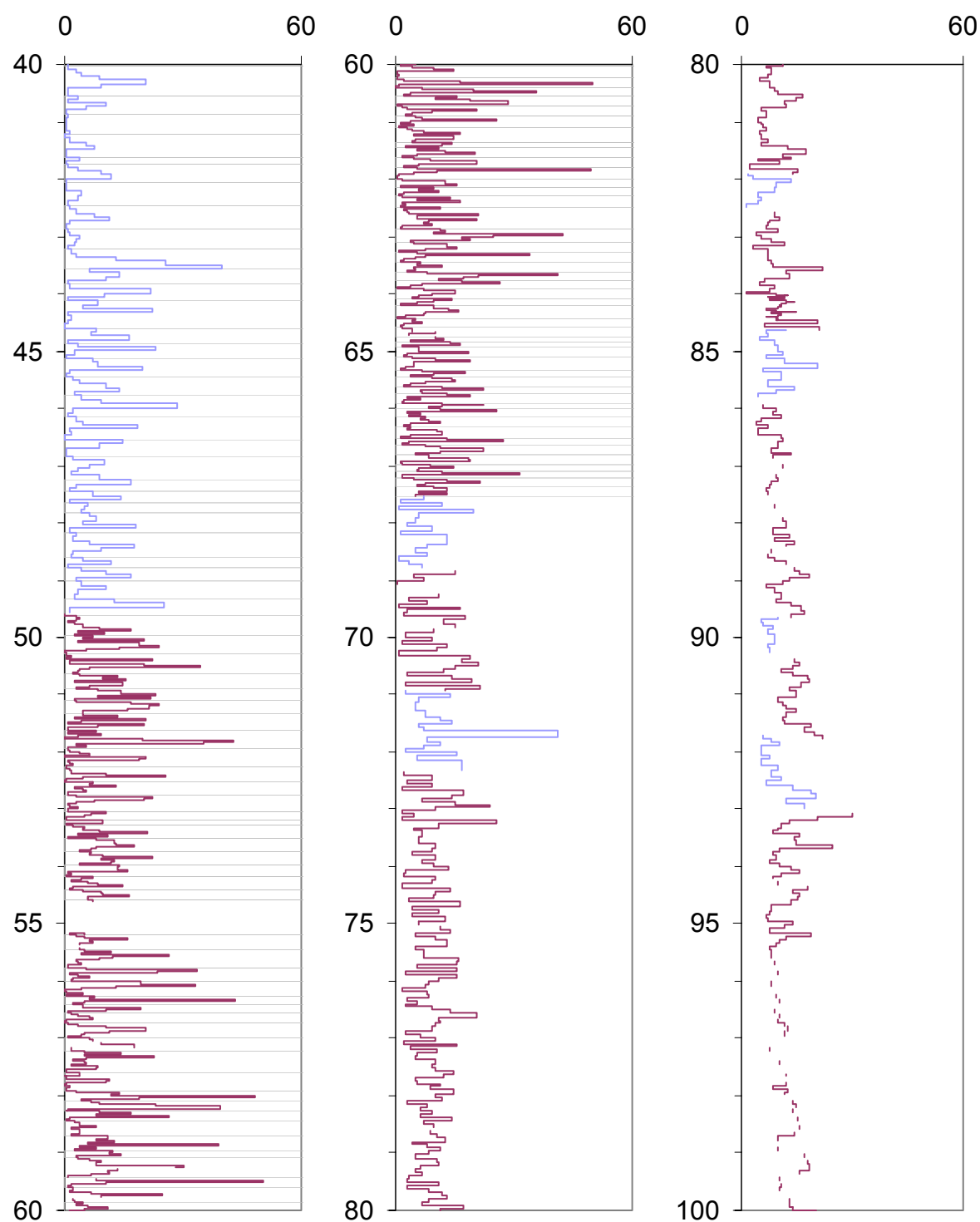


Fig A.13 : Continuation du profil chimique de Mg²⁺ (ng g⁻¹)

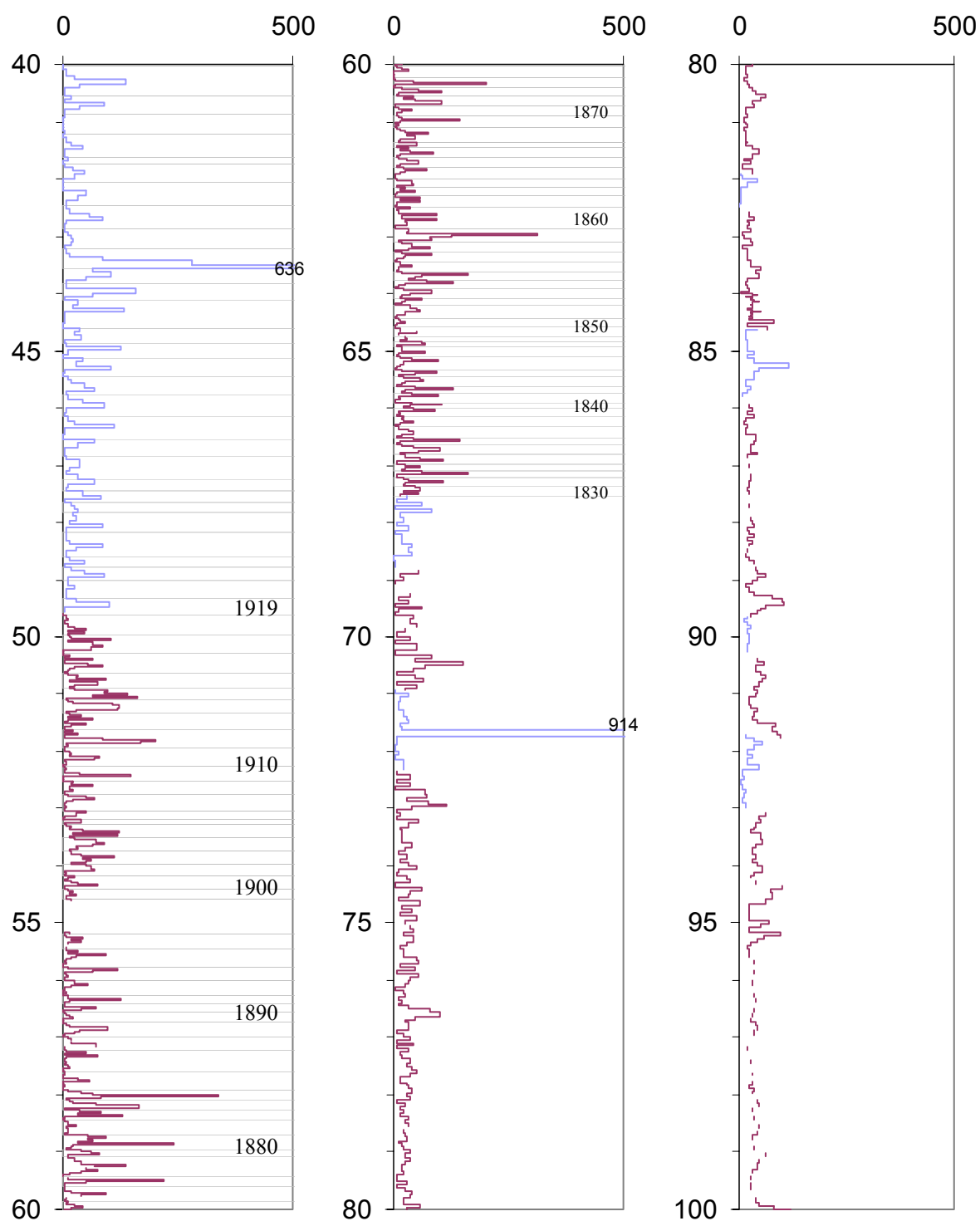


Fig A.14 : Continuation du profil chimique de Ca^{2+} (ng g⁻¹)

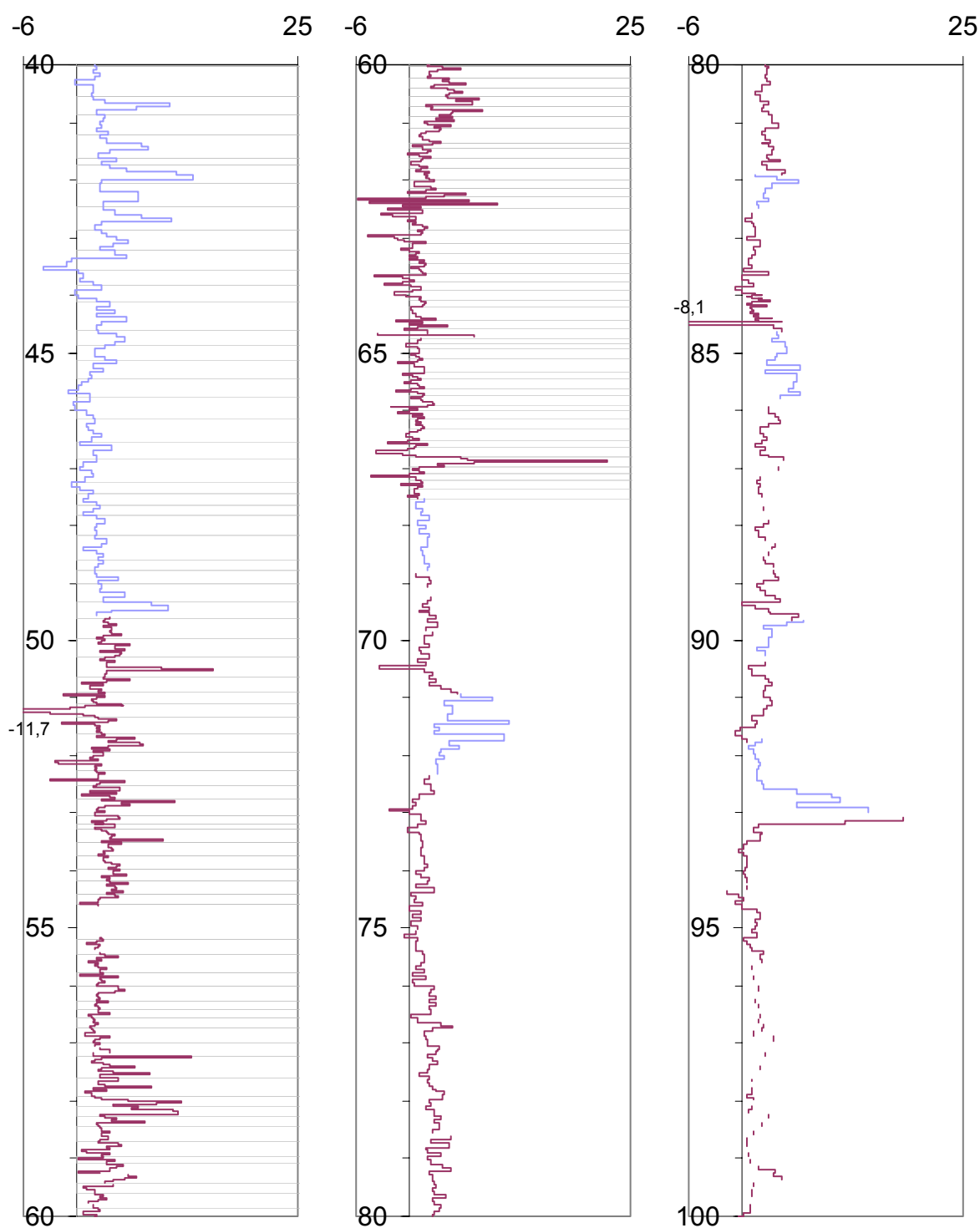


Fig A.15 : Continuation du profil chimique du bilan ionique ($\mu\text{Eq/l}$)

- Datation

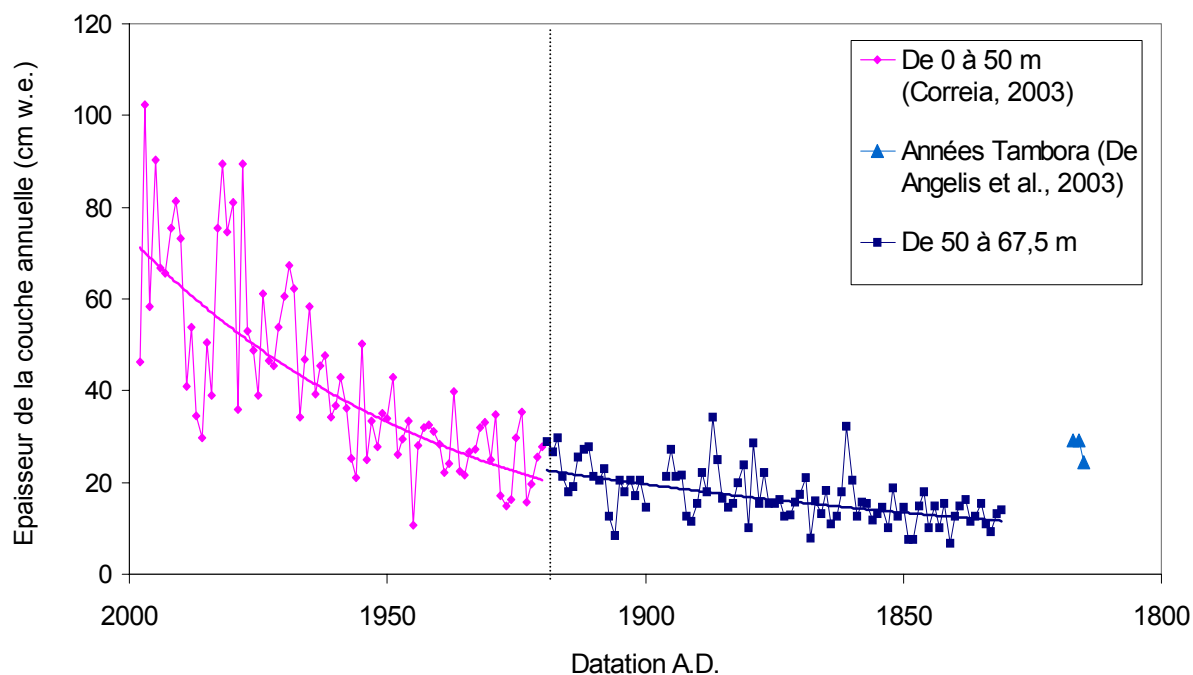


Fig A.16 : Continuation du comptage saisonnier de 50 à 67,5 m jusqu'en 1830 +/- 10 ans et de la courbe de variation de l'épaisseur annuelle

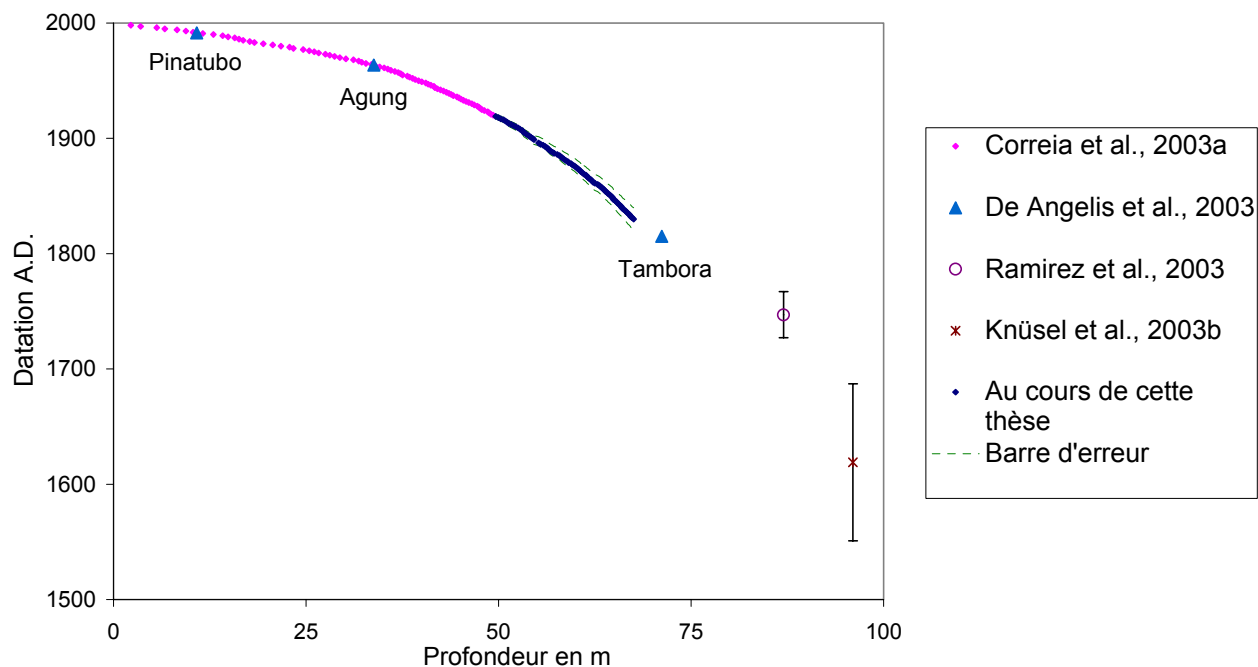


Fig A.17 : Profil âge-profondeur des 100 premiers mètres de la carotte de glace A de l'illimani

- Volcanisme

Tableau A.5 : Evolution du bilan ionique, des concentrations de F^- , Cl^-_{exc} , SO_4^{2-} , $SO_4^{2-}_{exc}$ et Ca^{2+} sur deux périodes correspondant à des éruptions volcaniques de 50 à 100m (d'après *De Angelis et al., 2003*)

		H^+ $\mu Eq\ l^{-1}$	F^- $ng\ g^{-1}$	Cl^-_{exc} $ng\ g^{-1}$	SO_4^{2-} $ng\ g^{-1}$	$SO_4^{2-}_{exc}$ $ng\ g^{-1}$	Ca^{2+} $ng\ g^{-1}$
Section 57,9- 58,45m : Krakatoa							
Bruit de fond en dessous 58,45 m (N= 20)		2,8 +/- 1,3	0,5 +/- 0,7	7,6 +/- 11,4	208 +/- 160	106 +/- 73	42 +/- 53
1883 (N= 6)	C_{moy}	3,8	0,8	18,1	235	121	47
	+/- σ	+/- 1,8	+/- 0,7	+/- 15,7	+/- 206	+/- 93	+/- 48
	Max	7,4	1,6	42,2	612	300	130
1884 (N= 6)	C_{moy}	6,8	1,8	29,0	418	307	47
	+/- σ	+/- 3,5	+/- 2,4	+/- 36,4	+/- 330	+/- 206	+/- 60
	Max	11,2	6,7	101,4	911	588	165
1885 (N=6)	C_{moy}	5,7 +/-	1,7	6,3	581	365	90
	+/- σ	3,5	+/- 1,5	+/- 16,5	+/- 606	+/- 334	+/- 120
	Max	11,2	4,1	38,7	1750	937	340
	Max	9,3	5,6	114	452	373	33
Section 92,5- 93,3 m : éruption inconnue							
Bruit de fond en dessous de 93,3 m (N= 20)		1,2 +/- 0,8	0,6 +/- 0,6	2,3 +/- 8,0	129 +/- 53	39,2 +/- 35,0	37 +/- 17
Section complète (N=9)	C_{moy}	9,1	5,8	32	494	414	24
	+/- σ	+/- 5,3	+/- 2,8	+/- 21	+/- 296	+/- 285	+/- 21
	Max	18,2	11,7	70,4	1043	897	61

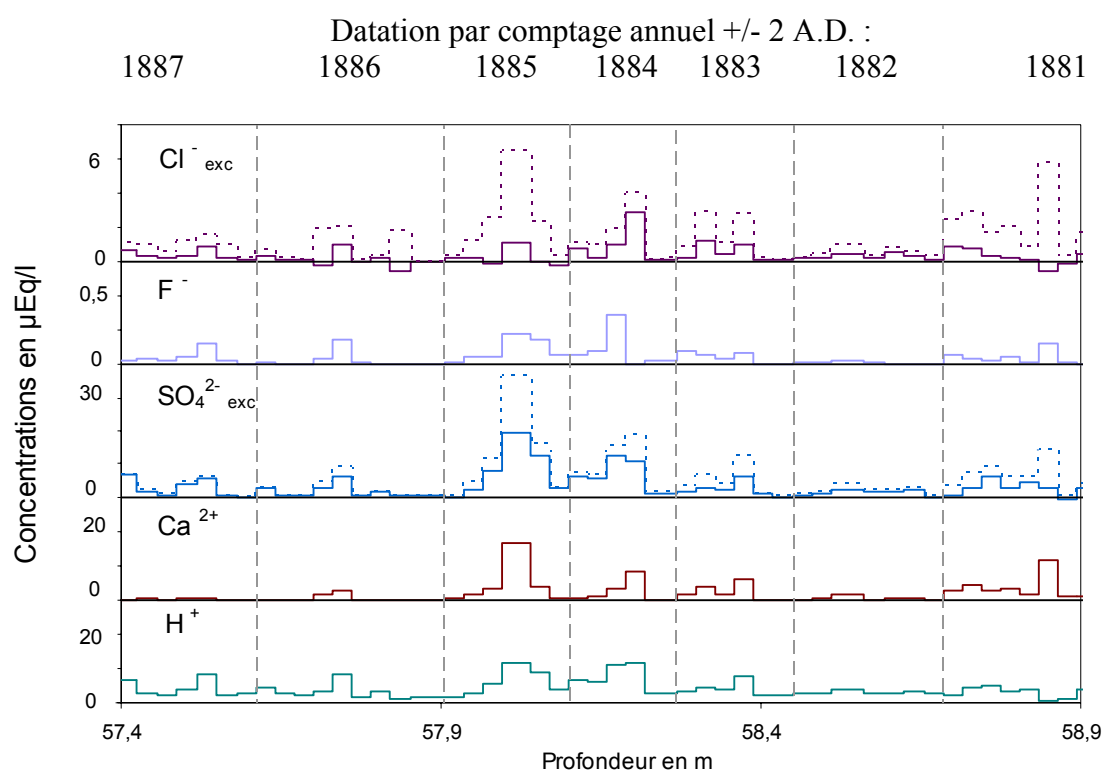


Fig A.18 : Enregistrement de l'éruption du Krakatoa dans la carotte de glace de l'illimani

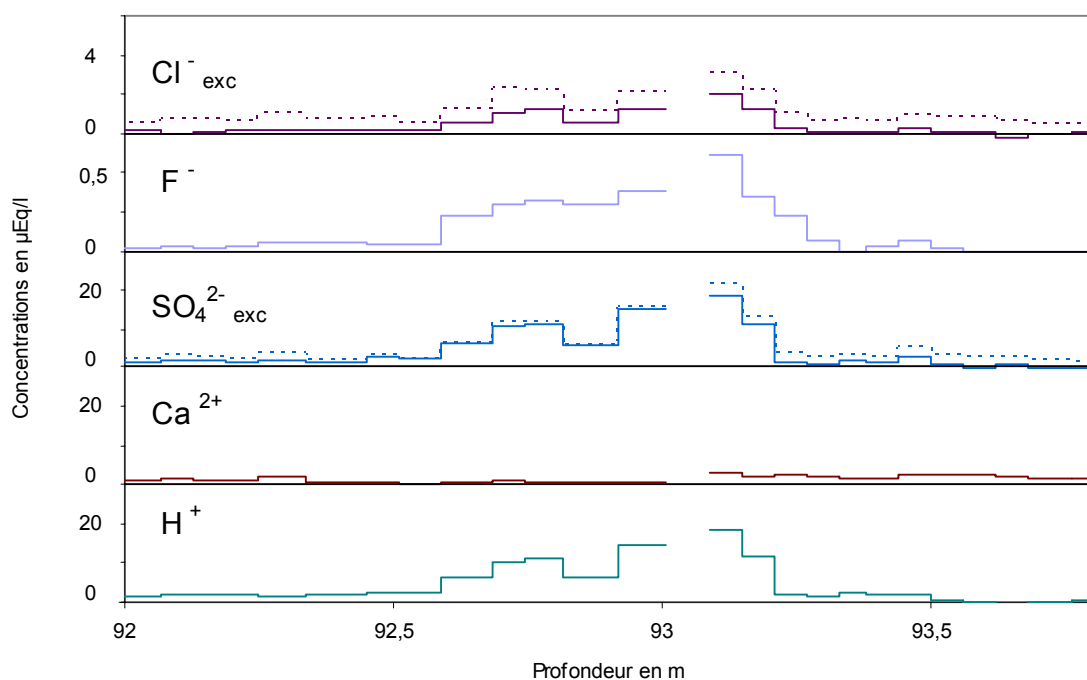


Fig A.19 : Enregistrement d'une autre éruption volcanique entre 92,5 et 93,3 m (valeurs de 92 à 93 mètres : *De Angelis, communication personnelle*)

Tableau A.6 : Concentrations moyennes et écart-types de la neige pré-industrielle, de la neige des années 1883-1885 en comparaison de la neige actuelle : $C_{moy} \pm \sigma$ (ng g⁻¹)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Bruit de fond pré-industriel (N= 363)	0,5 +/- 1,1	33 +/- 22	66 +/- 20	1,2 +/- 0,7	30 +/- 18	119 +/- 33	139 +/- 67	4,2 +/- 2,8	16 +/- 12	44 +/- 17	11 +/- 12	10 +/- 5	33 +/- 20
Années 1883-1885 (N= 16)	1,8 +/- 1,9	26 +/- 5	47 +/- 16	1,4 +/- 1,3	63 +/- 65	147 +/- 64	500 +/- 485	2,9 +/- 3,8	29 +/- 35	63 +/- 45	14 +/- 18	15 +/- 15	68 +/- 95
Années 2001-2002 (N= 311)	0,6 +/- 1,2	22 +/- 12	83 +/- 80	1,0 +/- 1,8	24 +/- 34	157 +/- 138	184 +/- 248	3,5 +/- 5,3	10 +/- 19	71 +/- 81	7,8 +/- 13,6	4,4 +/- 6,9	29 +/- 56

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻

Pré-industriel= avant 1815

Années 1883-1885= Krakatoa

Années 2001-2002= Neige actuelle échantillonnée dans des puits profonds au cours de cette thèse

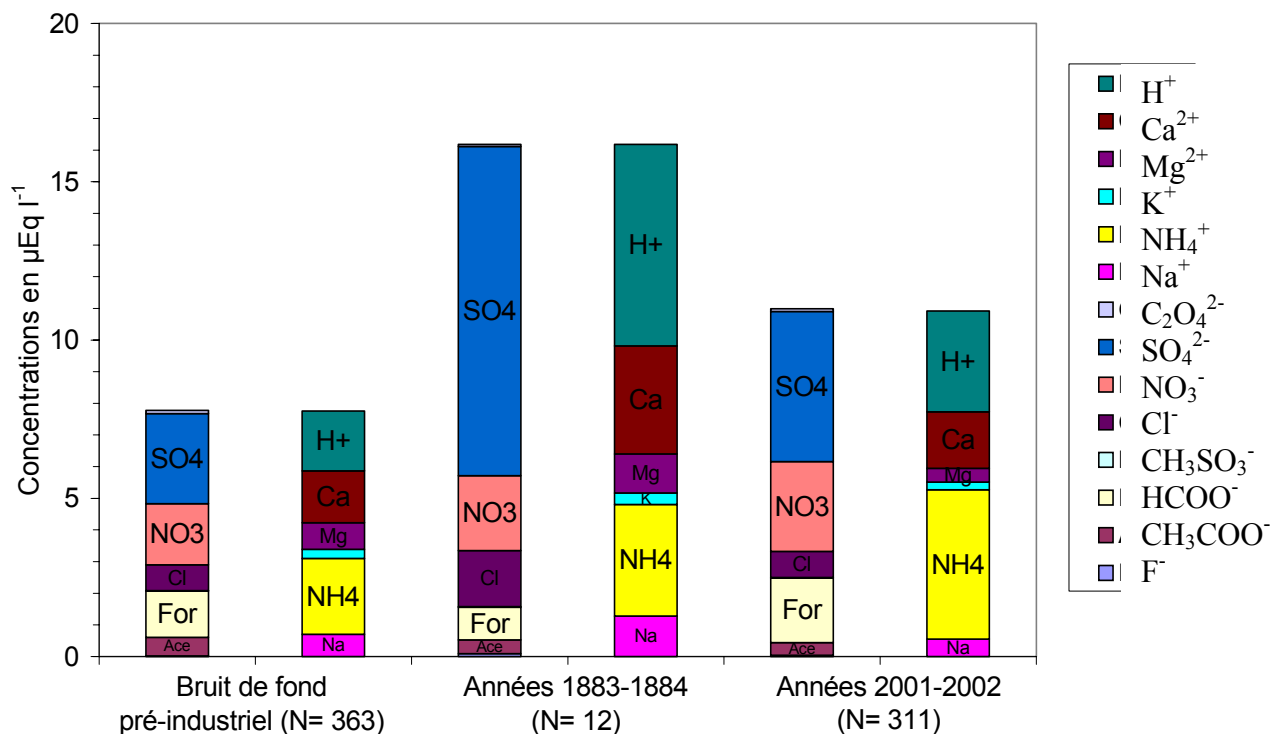


Fig A.20 : Composition ionique de ces trois types de neige de l'Ilлимани

Tableau A.7 : Matrice de corrélation de la neige pré-industrielle
Période pré-industrielle : avant 1815 (N=363)

	F ⁻	Ace	For	MSA	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ox	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ⁺
F ⁻	1													
Ace	-0,02	1												
For	-0,01	0,08	1											
MSA	0,16	0,21	0,37	1										
Cl ⁻	0,39	0,64	0,15	0,43	1									
NO ₃ ⁻	0,32	0,21	0,37	0,45	0,62	1								
SO ₄ ²⁻	0,52	0,18	0	0,35	0,72	0,65	1							
Ox	0,12	0,24	0,53	0,4	0,42	0,65	0,29	1						
Na ⁺	0,26	0,59	0,28	0,38	0,81	0,55	0,52	0,46	1					
NH ₄ ⁺	0,27	0,19	0,64	0,48	0,56	0,8	0,54	0,57	0,59	1				
K ⁺	0,17	0,7	0,22	0,32	0,66	0,43	0,36	0,41	0,9	0,48	1			
Mg ²⁺	0,41	0,2	0,38	0,43	0,72	0,81	0,76	0,56	0,68	0,78	0,49	1		
Ca ²⁺	0,32	0,24	0,55	0,46	0,67	0,73	0,63	0,66	0,69	0,76	0,53	0,82	1	
H ⁺	0,16	-0,06	-0,56	-0,13	-0,03	-0,14	0,28	-0,33	-0,4	-0,47	-0,4	-0,24	-0,43	1

Ace= CH₃COO⁻, For= HCOO⁻, MSA= CH₃SO₃⁻, Ox= C₂O₄²⁻.

Annexe B :

Données pluviométriques des années 2000-2001, 2001-2002 et 2002-2003 à Plataforma Zongo

Tableau B.1 : Précipitations journalières brutes (sans correction) du pluviomètre de la COBEE à Plataforma Zongo pour l'année hydrologique 2000-2001 (d'après *Soruco, 2002*)

Jour	Nov00	Déc00	Jan01	Fév01	Mar01	Avr01	Mai01	Jun01	Jul01	Ago01	Sep01	Oct01
1	0	0	10,5	2	10,5	0	0	0	2	0	1,5	0
2	0	0	3	3,5	9,5	0	0	0	0	0	3,5	0
3	0,5	0	15	9	3	0	0	0	0	0	0	3,5
4	1,5	0	6,5	1,5	1,5	3,5	7	0	0	0	3,5	0
5	0	7,5	2	1,5	0	3	0	0	0	0	1,5	0
6	0	9	0	2	5	3,5	0	0	2,5	0	0	10
7	4,5	2	0	1	7	18	0	0	0	0	0	14
8	0	8,5	21	0	5	2	0	0	0	3,5	0	0
9	0	1,5	1	0	3,5	0	0	0	0	0	0	0
10	0	14,5	3	7	1	0	0	0	0	0	0	0
11	0	5,5	2,5	1	1,5	2	0	0	0	0	1,5	0
12	0	2,5	2	7,5	13,5	0	2,5	0	0	0	1,3	9
13	0	0	25,5	1,5	1,5	0	0	0	0	0	1	0
14	0	0	10	6,5	0	0	2,5	0	0	0	0	0
15	0	0	0	8,5	9,5	0	1,5	0	0	0	0	0
16	1	11	8	6	9	2	0	0	0	4	0	1
17	0	2	15,5	12	5	0	0	0	0	7,5	0	2,3
18	0	0	2,5	3,5	1,5	0	0	0	0	4,5	0	0
19	0	0	17,5	18	0	0	1	0	0	3,5	0	0
20	0	0	2	6,5	0	0	1,5	0	0	3,5	1	0
21	0	2	0	15,5	2	4	0	0	0	0	0,5	0
22	1,5	2,5	13	0	12	0	0	0	0	0	1,5	0
23	0	11,5	2	3,5	0,5	0	0	6,5	0	0	1	0
24	0	9,5	11	1,5	2,5	0	0	0	0	0	0	0
25	0	1,5	1,5	8,5	5	0	0	1,5	0	0	4,2	0
26	4	3	6	3	3,5	0	0	0	0	0	0	0
27	0	10,5	7,5	2,5	4	2,5	0	0	0	0	0	0
28	0	0	6,5	4	5	0,5	0	3,5	0	0	0	0
29	0	8,5	7		9	0	0	0	0	0	1	10
30	3	0,5	11,5		0	2	0	0	0	0	0	1,2
31		7,5	13,4		0		0		0	0		2
Total	16,0	121,0	226,9	137,0	131,0	43,0	16,0	11,5	4,5	26,5	23,0	53,0
Max	4,5	14,5	25,5	18,0	13,5	18,0	7,0	6,5	2,5	7,5	4,2	14,0
J. secs	23	11	4	3	6	19	25	27	29	25	17	22

(en gris foncé le temps correspondant à la mission Illimani de mai 2001)

Rem : le nombre de jours secs est compté quand l'observateur n'a pas pu lire de précipitation donc valeurs inférieures à 0,5mm

Tableau B.2 : Précipitations journalières du pluviomètre Géonor pour l'année hydrologique 2001-2002 (d'après *Lejeune et al., 2003*).

Jour	Nov01	Déc01	Jan02	Fév02	Mar02	Avr02	Mai02	Jun02	Jul02	Ago02	Sep02	Oct02
1	18,2	0,0	4,6	3,0	10,4	7,3	0,0	0,0	0,1	0,1	6,4	8,5
2	5,3	1,6	2,7	6,3	31,6	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	3,3	0,1
3	1,4	0,9	0,2	11,6	7,5	0,0	0,4	0,0	1,8	0,4	7,6	0,2
4	0,0	0,0	4,8	14,7	8,6	0,4	0,1	0,0	0,9	0,0	5,5	5,0
5	0,0	0,0	2,2	3,3	0,0	1,3	5,2	0,0	2,8	0,0	0,1	0,1
6	0,0	0,0	0,5	5,8	8,3	0,0	4,1	0,0	0,5	2,4	0,0	1,3
7	2,8	0,9	0,1	5,4	15,1	0,0	0,1	0,0	0,0	1,7	3,6	0,7
8	2,7	5,7	0,1	0,2	2,7	0,1	2,0	0,0	0,0	0,2	0,0	4,5
9	0,6	8,1	4,5	5,5	2,1	0,4	0,4	0,0	0,5	0,1	0,3	7,9
10	0,0	1,3	6,6	1,1	19,7	21,7	6,4	0,0	4,1	0,2	7,0	4,4
11	3,4	1,6	1,2	0,6	2,3	9,0	0,1	0,0	2,7	0,1	9,2	1,0
12	1,2	0,0	0,1	9,5	12,6	7,6	0,0	0,6	0,3	0,4	6,0	0,7
13	0,0	0,0	4,5	8,3	1,0	9,7	0,4	4,8	3,7	0,6	1,2	9,7
14	0,0	0,5	0,3	15,0	1,1	3,7	0,0	0,7	3,5	0,5	0,0	3,2
15	0,0	12,7	16,6	19,8	1,1	4,2	0,0	0,4	0,1	0,1	0,9	5,2
16	1,4	9,2	4,1	14,5	14,1	0,2	0,1	0,6	0,6	2,0	0,6	12,0
17	0,0	8,5	22,1	21,1	7,9	0,2	1,1	0,0	1,9	2,8	0,8	2,7
18	0,0	12,9	5,3	2,3	8,5	9,7	0,6	0,0	0,3	2,2	2,7	0,0
19	0,0	10,2	19,5	6,6	6,6	1,4	0,0	0,1	0,9	0,0	0,0	0,2
20	0,0	8,5	5,5	6,0	8,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8
21	0,9	0,5	0,3	0,9	1,2	4,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,9
22	0,5	1,6	4,6	0,1	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
23	0,0	14,6	3,3	16,8	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
24	0,0	8,6	0,0	17,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
25	9,7	7,0	0,0	11,2	0,0	1,5	0,0	0,0	0,6	1,1	0,0	2,3
26	0,0	7,5	0,2	0,8	0,4	5,4	0,0	0,0	0,1	5,0	0,0	5,8
27	6,4	4,0	0,0	13,6	0,3	8,5	0,0	3,9	1,3	0,0	0,0	13,2
28	8,5	5,1	1,2	1,0	7,6	0,0	0,0	4,1	15,1	0,4	0,0	2,3
29	4,8	1,6	5,0		18,8	0,0	0,0	5,6	1,7	0,0	0,0	4,2
30	7,7	4,0	3,5		2,6	0,0	0,0	6,4	0,0	0,0	0,6	4,3
31		0,7	2,2		6,9		0,0		0,0	5,2		24,7
Somme	75,5	137,8	125,8	222,0	207,1	102,9	21,1	27,2	43,9	25,8	55,8	129,0
Max	18,2	14,6	22,1	21,1	31,6	21,7	6,4	6,4	15,1	5,2	9,2	24,7
J. secs	14	6	10	2	7	13	25	22	15	21	16	6

(en gris foncé le temps correspondant aux différentes missions Illimani, en gris clair la période des prélèvements d'aérosols sur le site)

Rem : par souci d'homogénéité avec l'autre pluviomètre, le nombre de jours secs est compté avec tous les jours de précipitations <0,5mm

Tableau B.3 : Précipitations journalières du pluviomètre Géonor pour l'année hydrologique 2002-2003 (d'après *Lejeune et al., 2003*).

Jour	Nov02	Déc02	Jan03	Fév03	Mar03	Avr03	Mai03	Jun03	Jul03	Ago03	Sep03	Oct03
1	0,2	12,6	9,8	3,3	6,8	7,4	0,0	0,1	0,0			
2	1,6	0,8	6,2	1,3	6,9	4,8	0,5	0,0	0,0			
3	5,7	16,7	1,6	2,2	11,3	12,9	0,0	0,0	0,0			
4	0,0	2,9	0,4	5,3	18,2	0,5	0,0	0,1	0,0			
5	0,0	3,7	1,2	17,7	16,0	0,0	0,1	0,0	0,0			
6	0,0	0,0	0,7	10,4	23,2	0,5	0,0	0,0	0,0			
7	0,8	3,5	1,3	11,5	1,3	0,3	1,4	0,0	0,0			
8	0,1	0,0	0,0	12,5	23,2	0,3	0,2	0,0	0,0			
9	0,0	3,2	2,4	4,1	4,2	0,0	0,0	0,1	0,0			
10	2,4	2,3	4,0	8,6	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0			
11	3,3	1,4	7,4	13,7	1,1	1,1	0,1	0,0	0,0			
12	0,0	9,5	18,1	1,0	0,1	0,1	1,1	0,0	0,0			
13	0,1	2,5	0,7	9,3	5,2	0,0	0,0	0,0	0,0			
14	0,6	2,1	22,1	2,4	8,3	0,0	0,3	0,0	0,0			
15	1,6	1,1	11,5	0,0	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0			
16	1,9	3,2	11,8	1,4	7,5	0,0	0,1	0,0				
17	2,4	1,2	2,4	6,4	44,8	0,0	1,1	0,0				
18	0,9	0,2	3,4	4,7	0,1	0,0	1,2	0,2				
19	3,5	1,8	4,9	4,3	3,8	0,0	1,5	1,5				
20	1,7	6,0	11,4	13,4	2,5	0,0	0,0	0,5				
21	14,6	19,7	27,4	21,6	20,9	0,5	0,0	0,0				
22	5,0	6,9	33,1	0,7	8,5	2,1	0,0	0,0				
23	11,7	1,5	16,6	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0				
24	9,0	0,2	33,7	6,0	0,3	0,0	0,0	0,0				
25	1,4	0,1	6,7	6,1	11,0	0,0	0,0	0,0				
26	7,2	5,2	16,3	2,2	1,6	0,0	0,0	0,0				
27	3,3	0,0	4,6	0,9	5,8	0,0	0,0	0,0				
28	0,0	0,0	1,0	5,2	7,5	0,0	0,0	0,0				
29	0,1	0,5	10,8		0,5	0,0	0,0	0,0				
30	4,9	1,2	10,1		0,6	0,0	0,0	0,0				
31		0,0	0,4		3,8		0,0					
Somme	84,0	110,0	282,0	177,4	248,7	31,3	7,6	2,5	0,0			
Max	14,6	19,7	33,7	21,6	44,8	12,9	1,5	1,5	0,0			
J. secs	10	8	3	1	5	21	25	28	15			

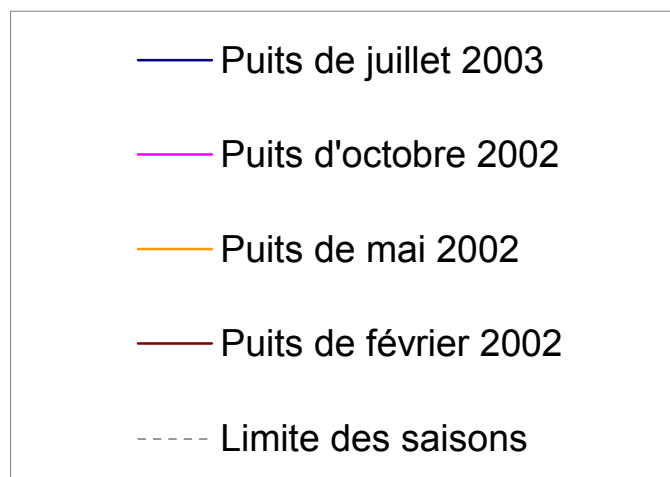
(en gris foncé le temps correspondant aux différentes missions Illimani, en gris clair la période des prélèvements d'aérosols sur le site)

ANNEXE C

Profils de concentration le long des puits de neige profonds de l'Illimani

Cette annexe C expose les profils superposés des puits des missions de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003, sur une profondeur totale de 2m w.e. Des grossissements de ces profils seront réutilisés dans l'annexe D pour y resituer les prélèvements de neige de surface.

Le même formalisme est appliqué pour tous tes figures: concentration en ng g^{-1} (sauf la balance ionique en $\mu\text{Eq l}^{-1}$) en abscisse, profondeur en cm w.e. en ordonnée, couleurs indicatrices de la date de prélèvement.



SS= Saison sèche, SH= Saison Humide, TR= Transition

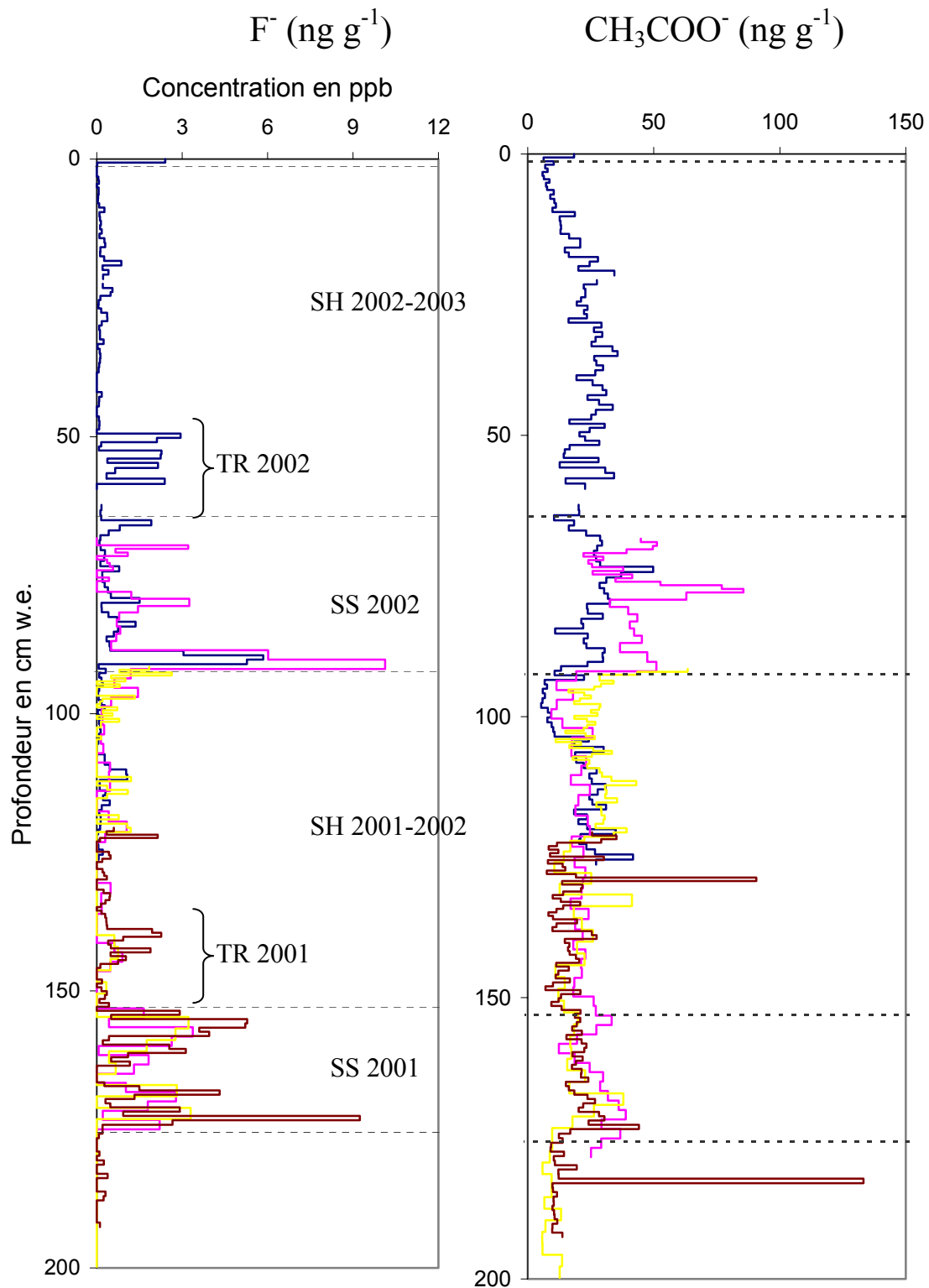


Fig C.1 et C.2 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour F^- et CH_3COO^-

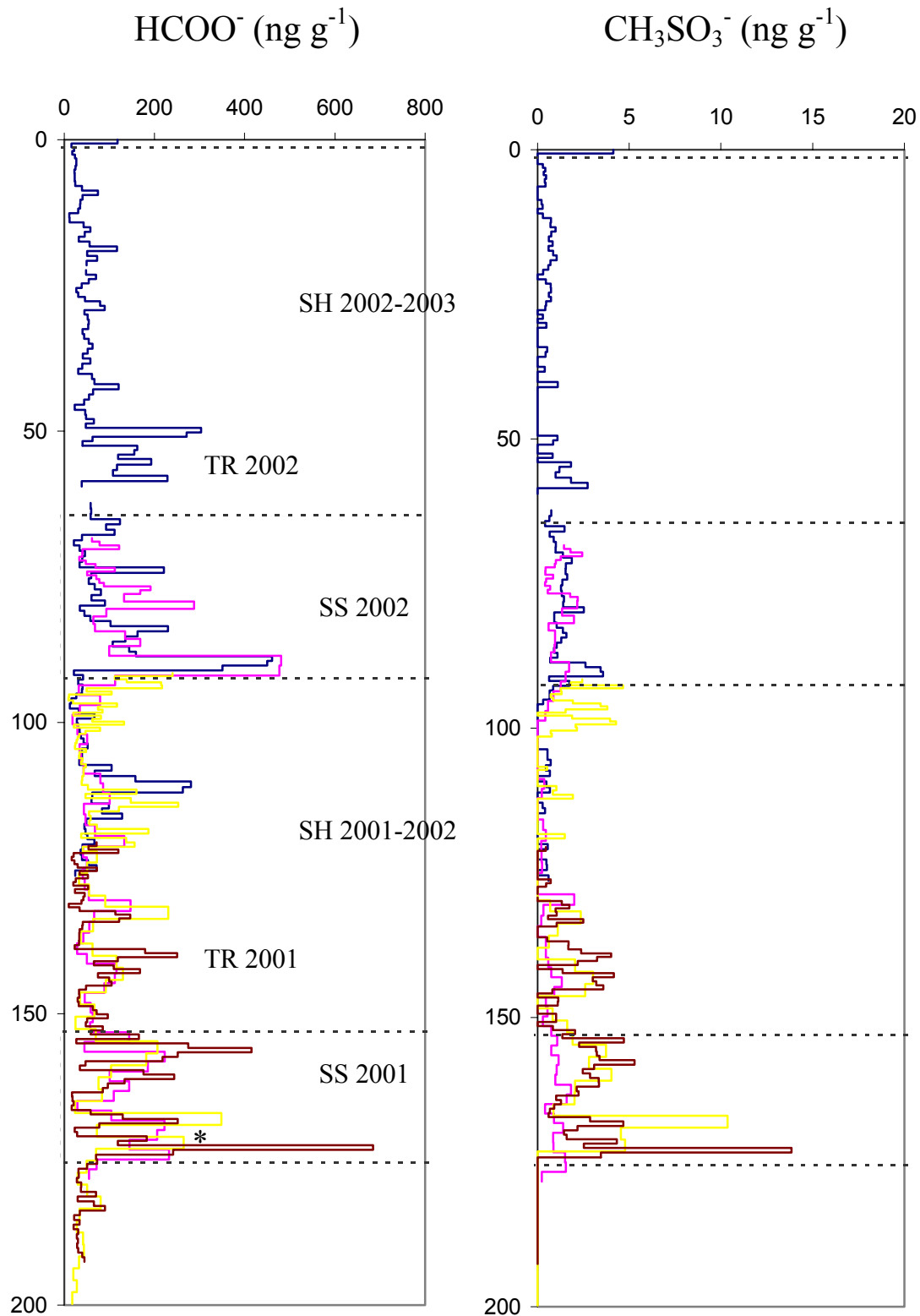


Fig C.3 et C.4 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour HCOO^- et CH_3SO_3^-

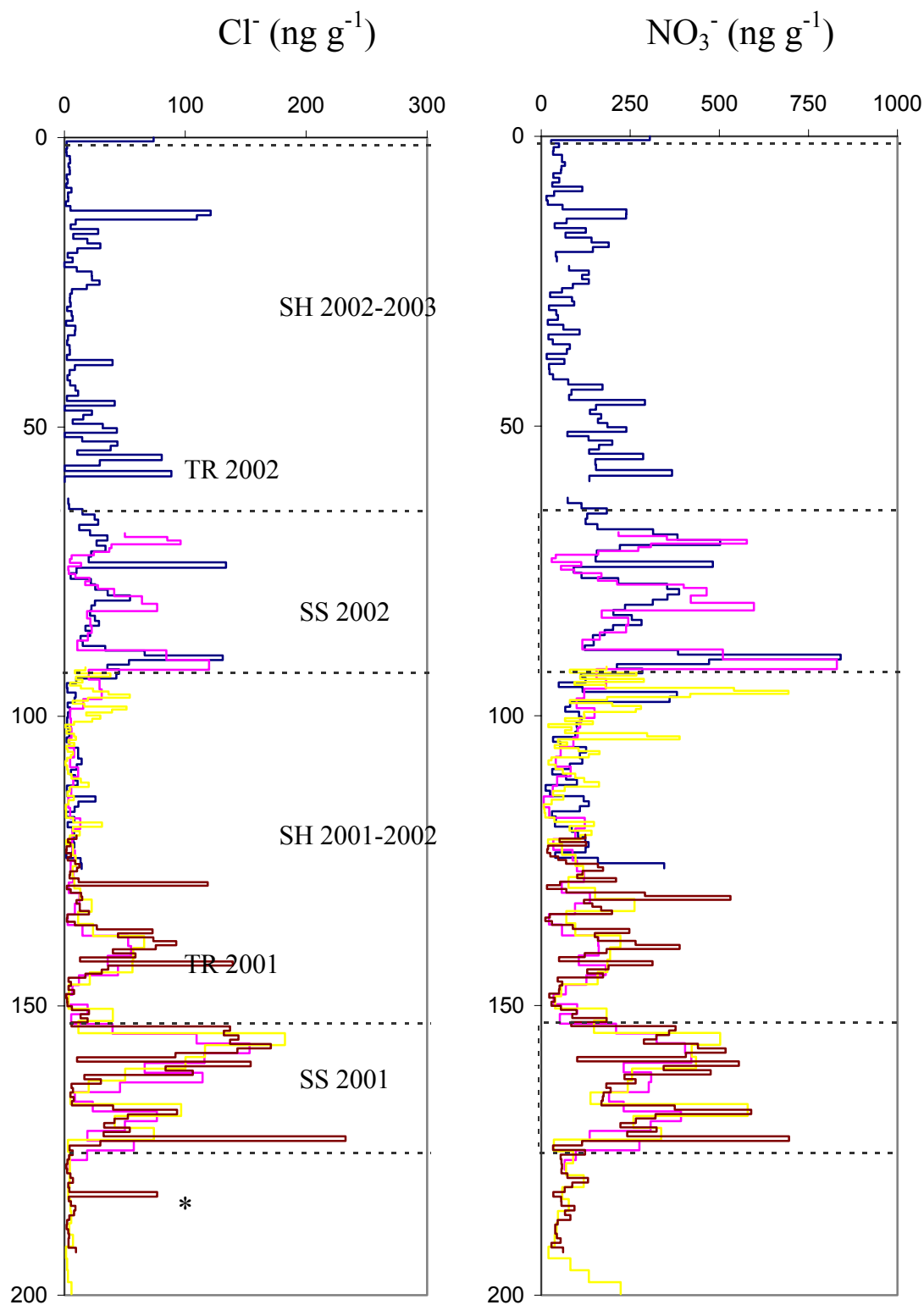


Fig C.5 et C.6 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour Cl^- et NO_3^-

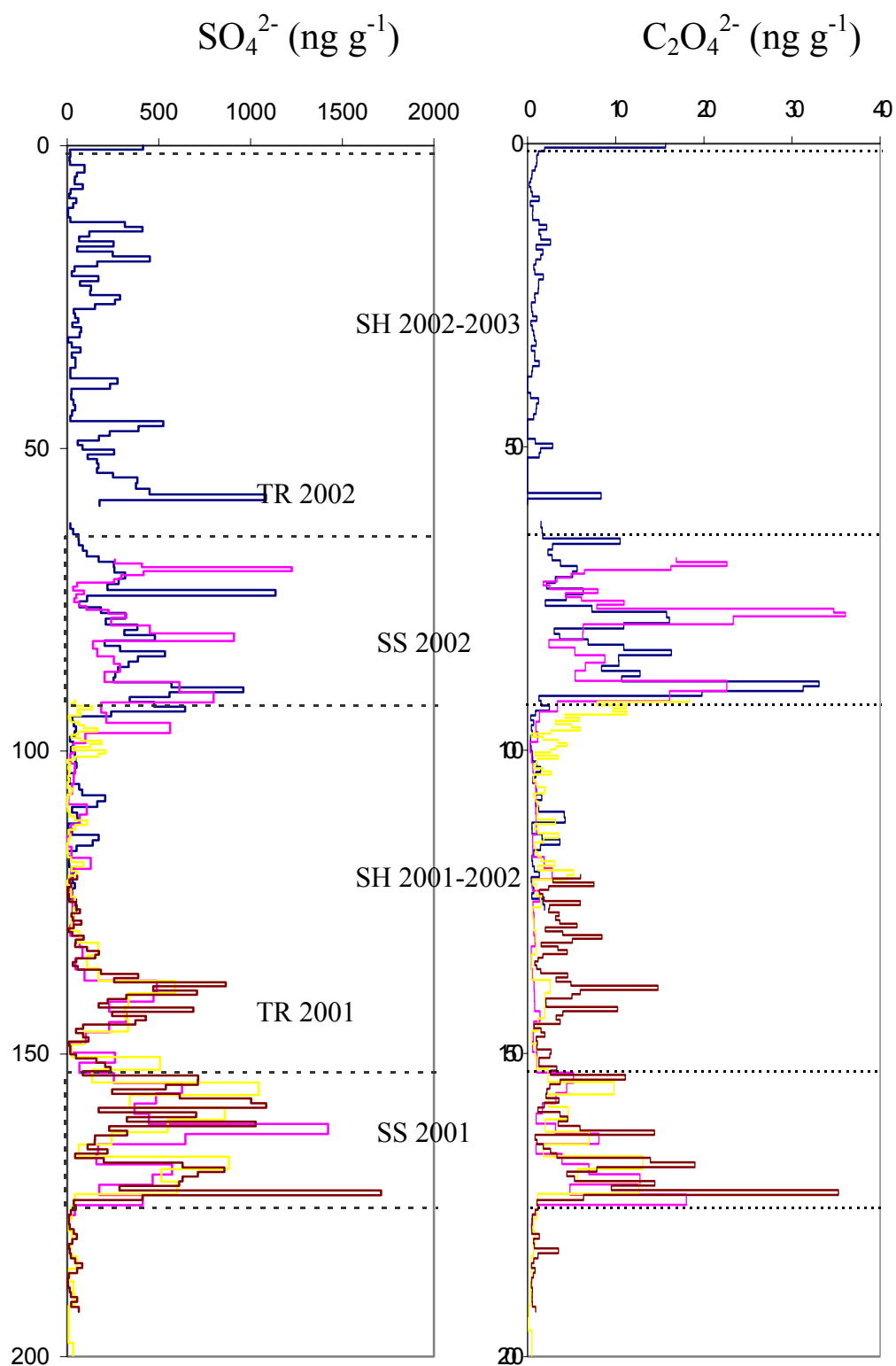


Fig C.7 et C.8 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour SO_4^{2-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

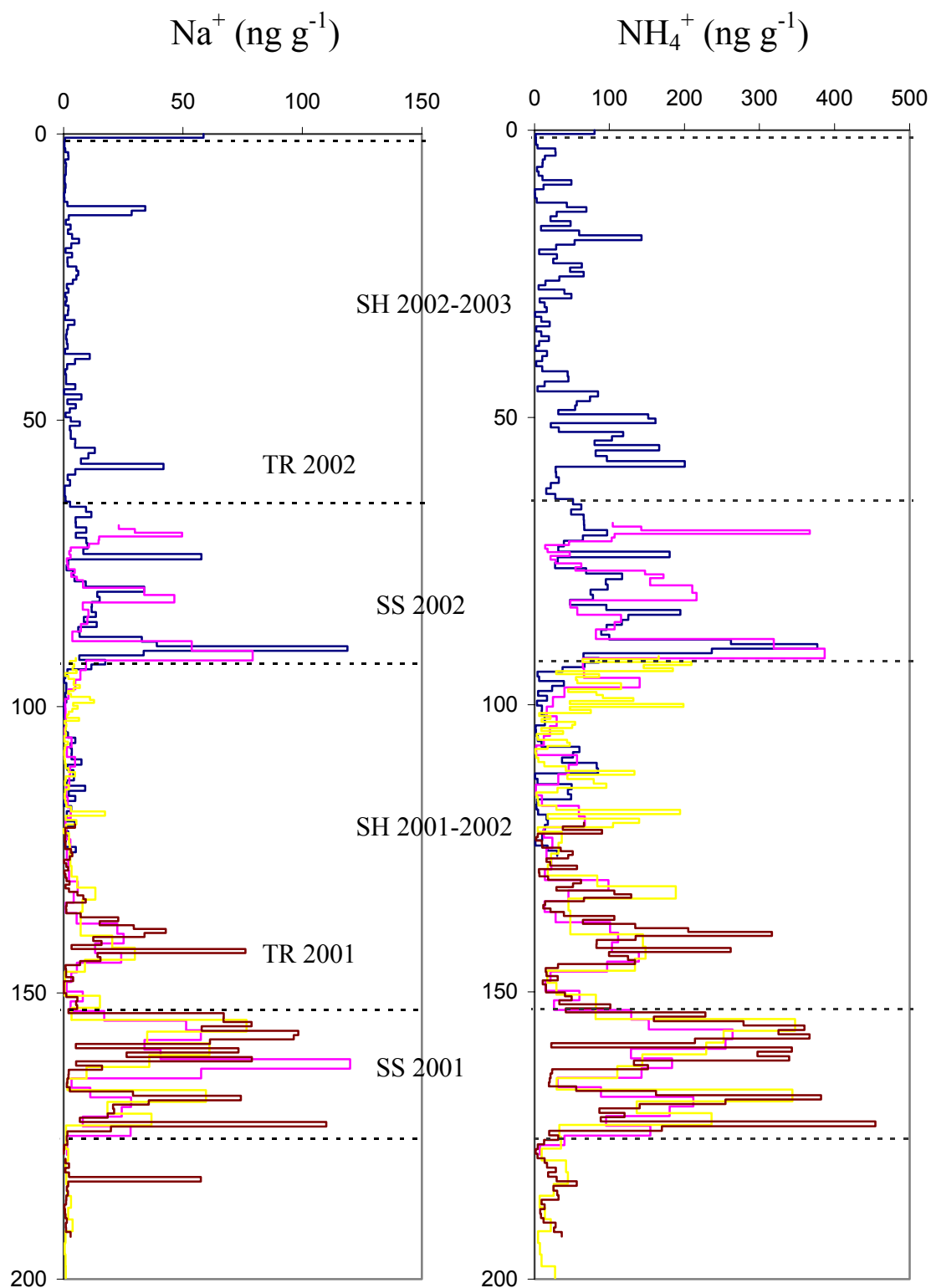


Fig C.9 et C.10 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour Na^+ et NH_4^+

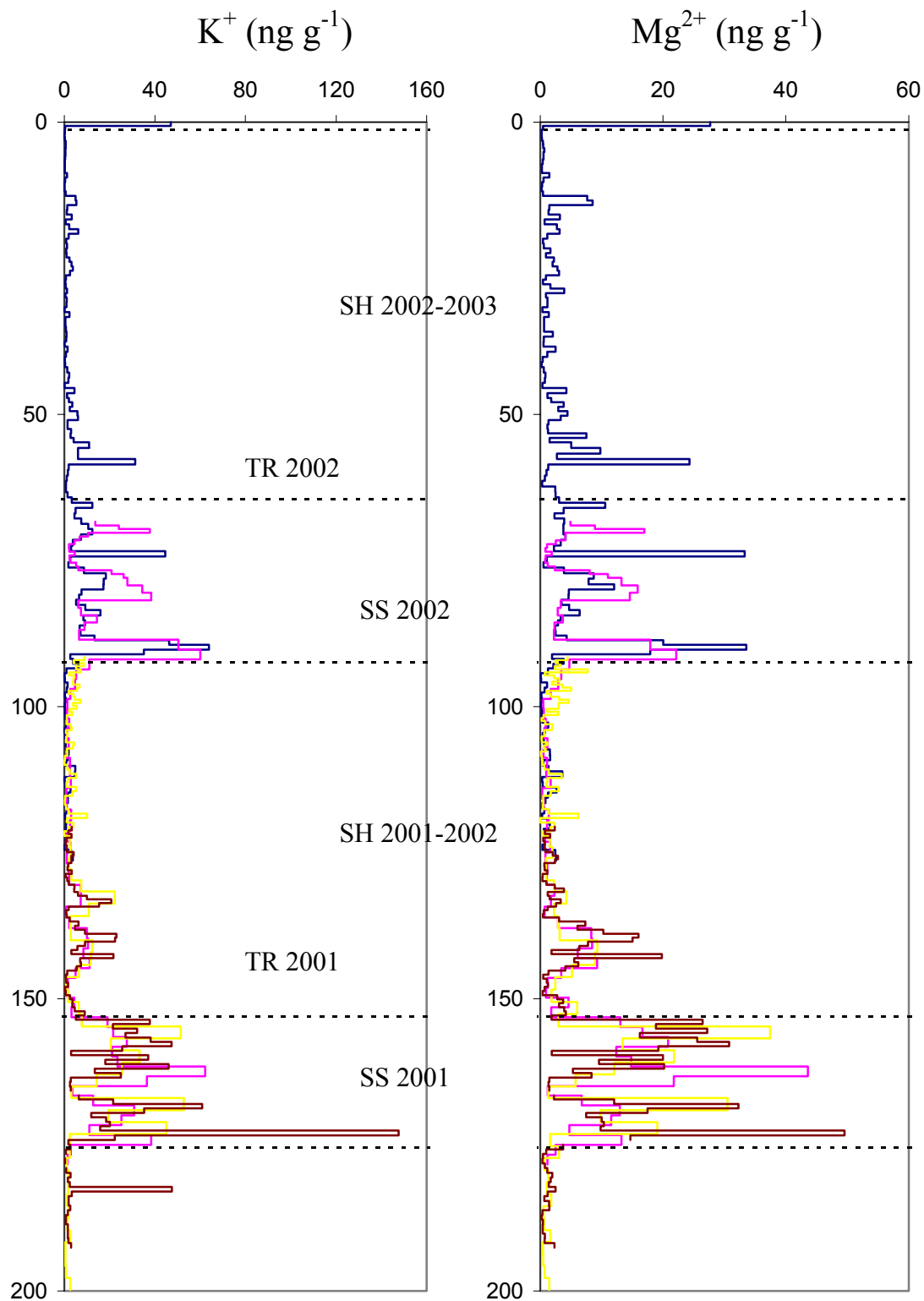


Fig C.11 et C.12 : Profils des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour K^+ et Mg^{2+}

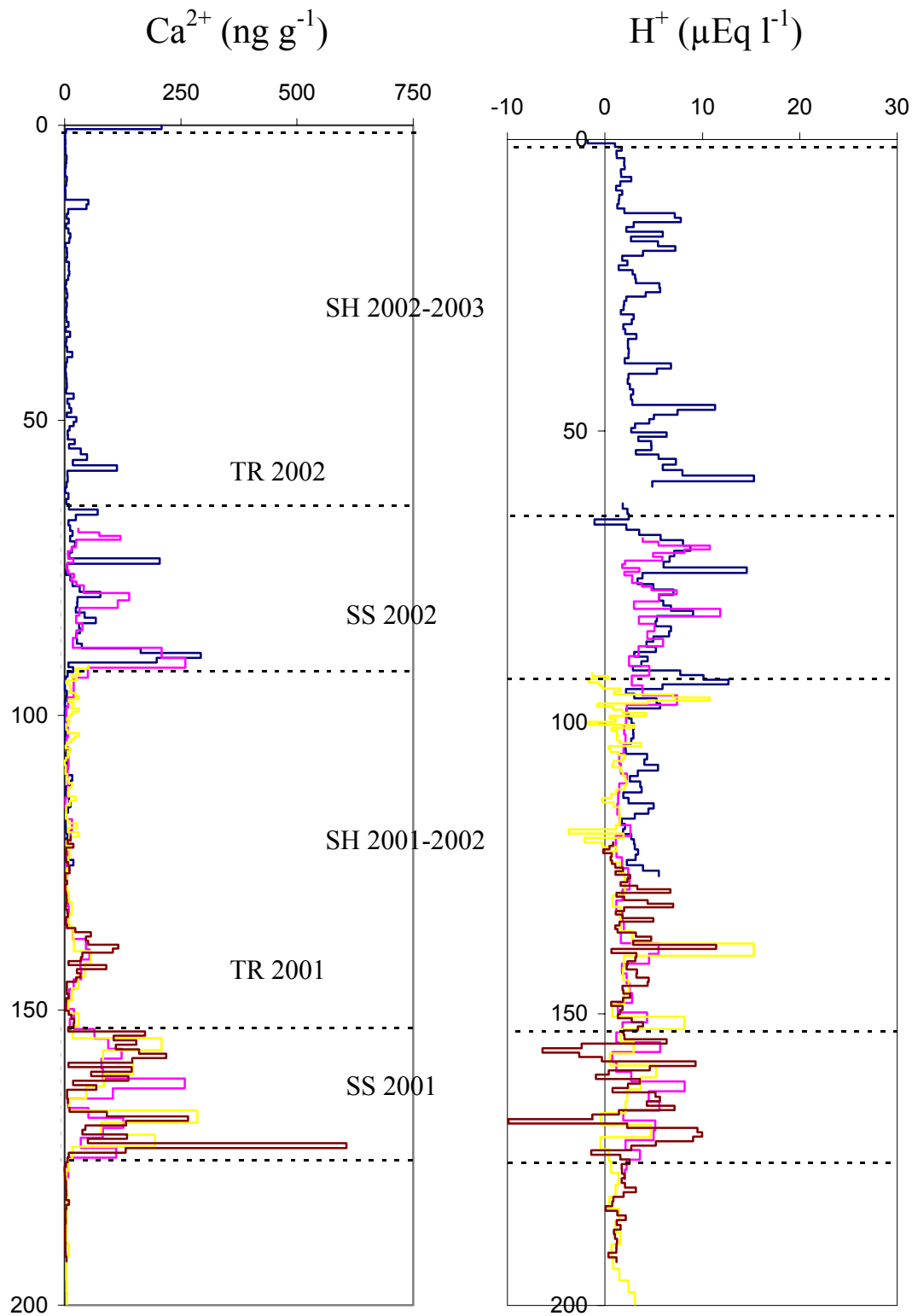


Fig C.13 et C.14 : Profils des puits des puits profonds de février 2002, mai 2002, octobre 2002 et juillet 2003 superposés pour Ca^{2+} et le bilan ionique.

Annexe D : Composition chimique de la neige de surface

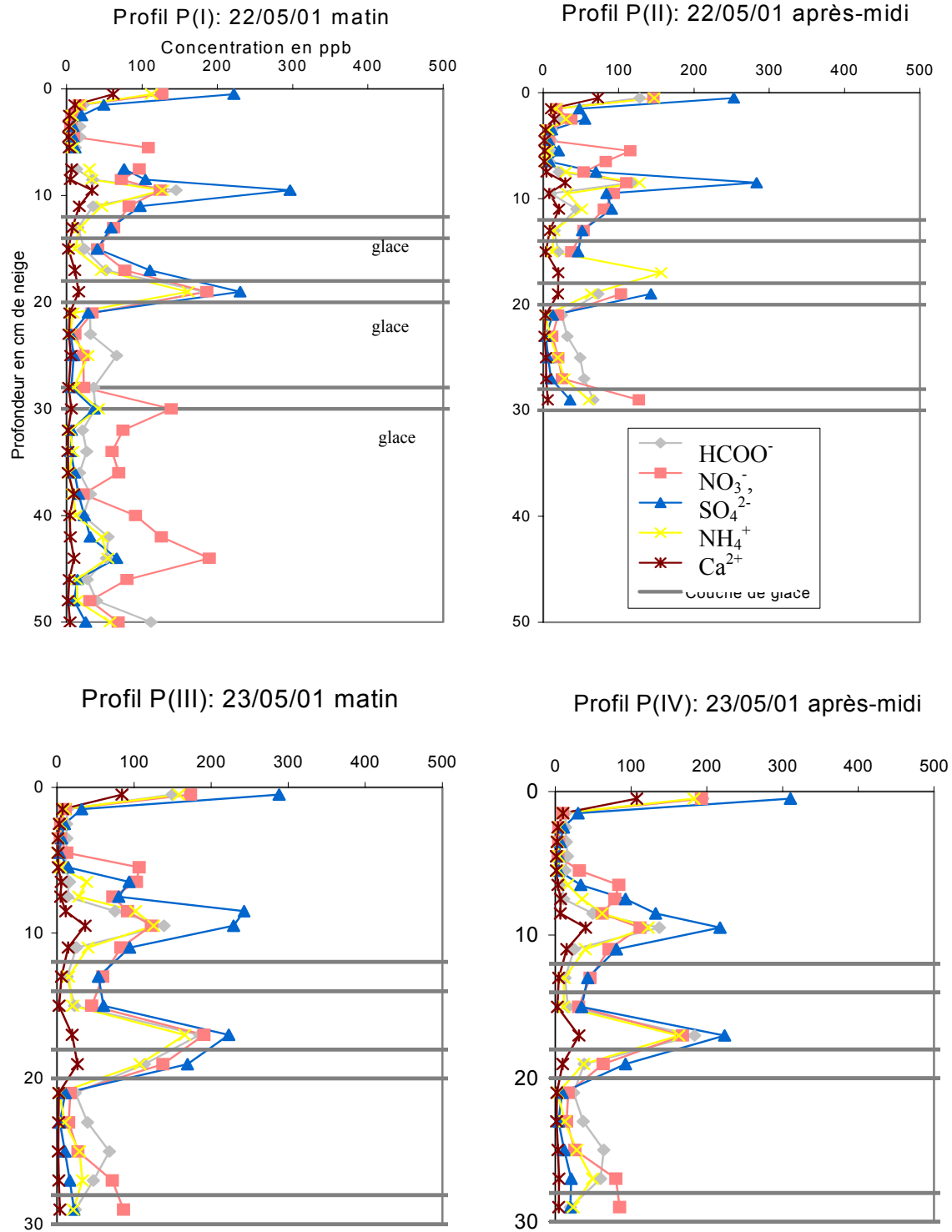


Fig D.1: Profils chimiques sur 30 cm des ions majoritaires sur le site principal en mai 2001

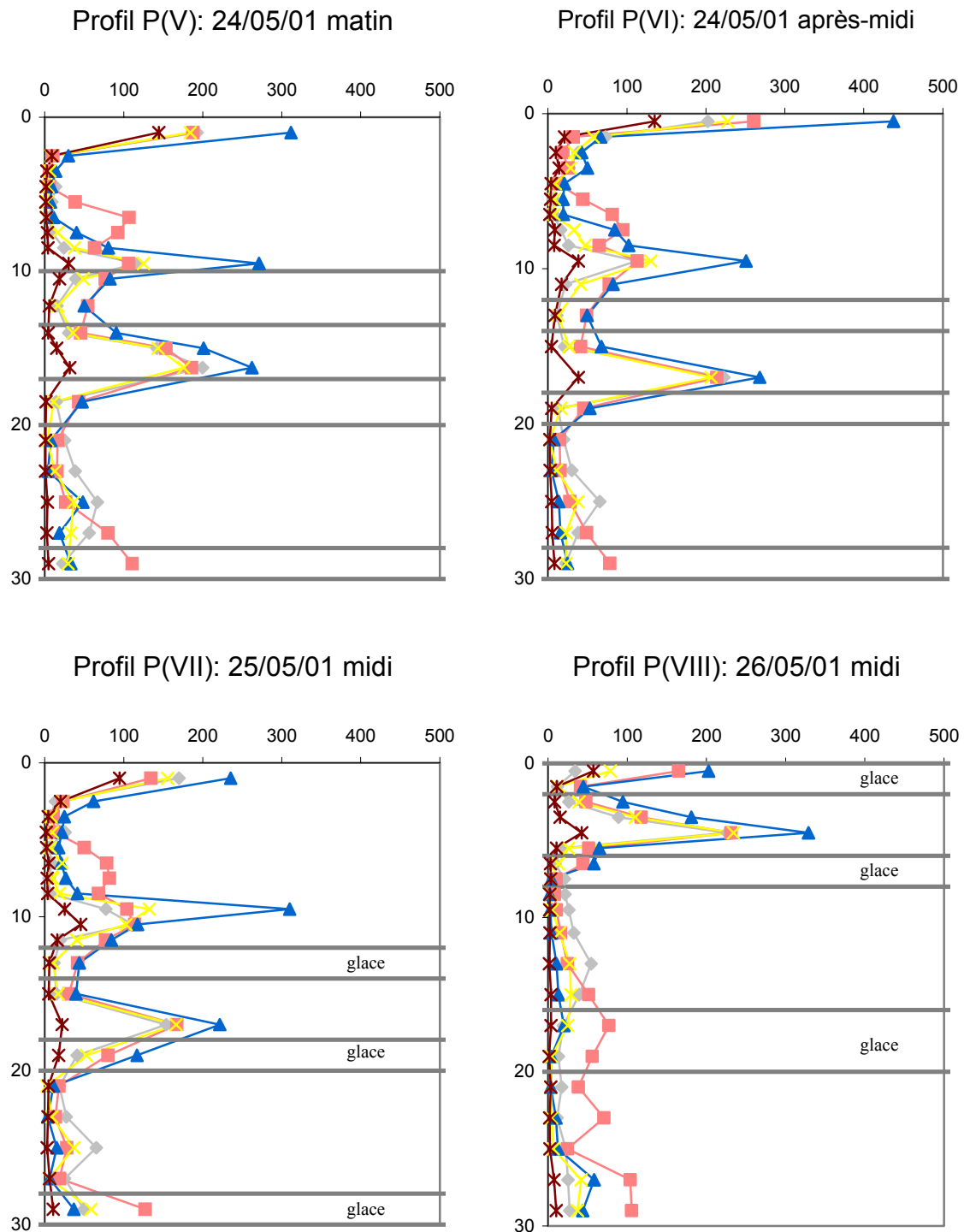


Fig D.1 (suite et fin) : Profils sur 30 cm des ions majoritaires (HCOO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+} : voir légende page précédente) sur le site principal en mai 2001

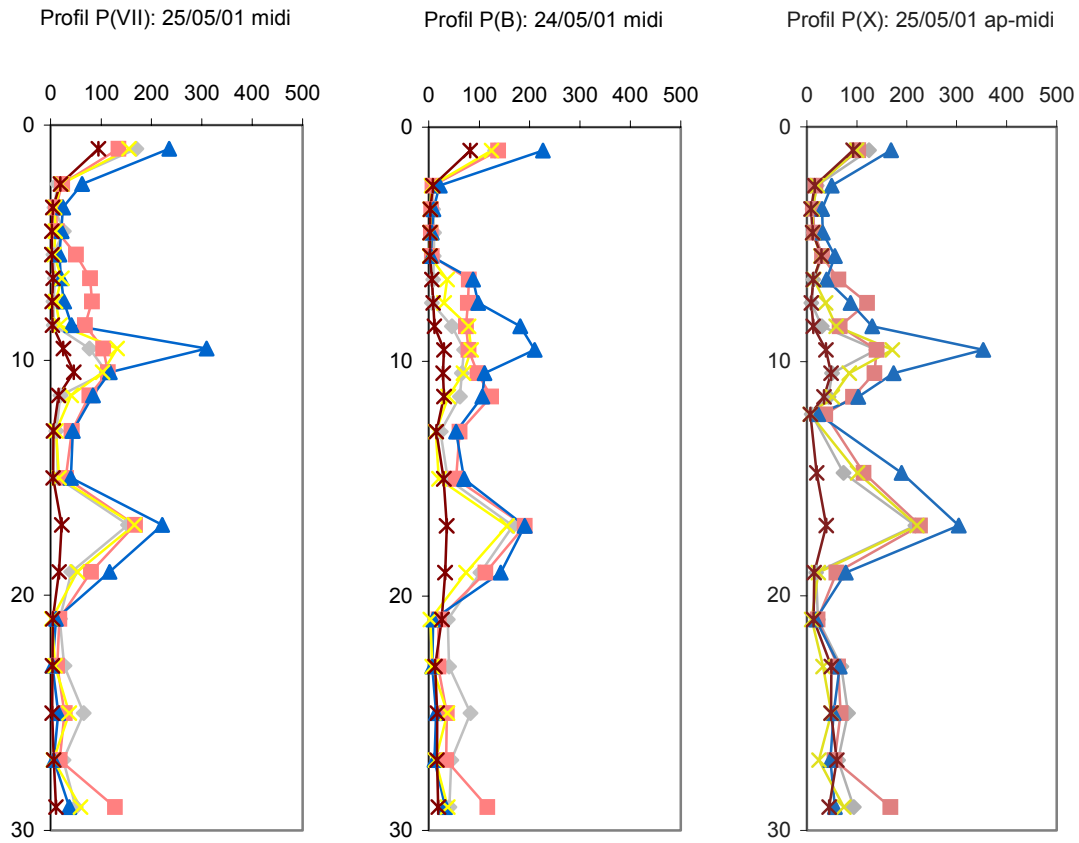


Fig D.2 : Puits de variabilité spatiale des ions majoritaires (HCOO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+} : voir légende fig D.1) en mai 2001
P(VII) sur le site principal, P(B) sur le site proche et P(X) sur le site lointain.

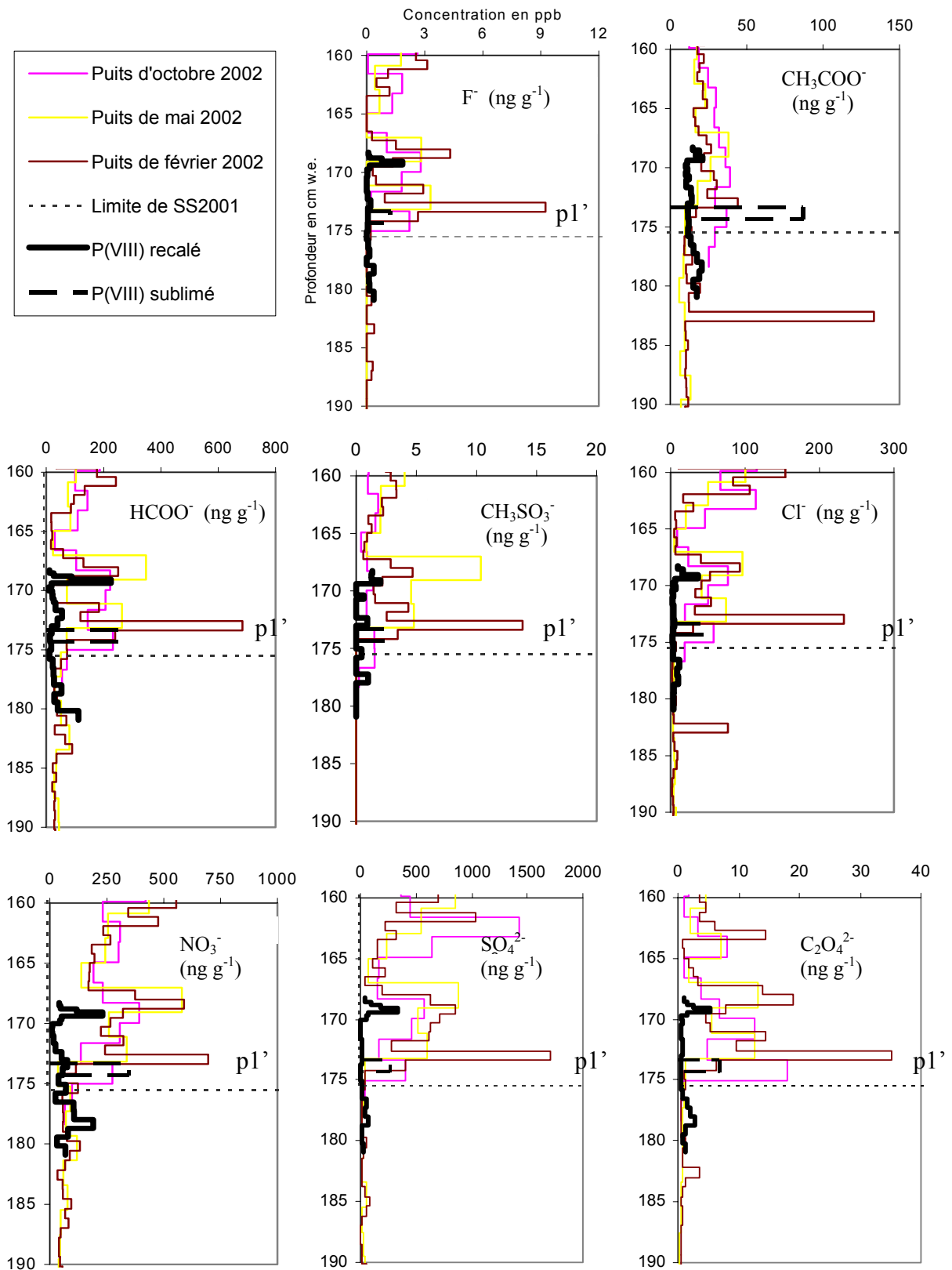


Fig D.3 : Devenir de la neige de surface de mai 2001 dans les puits profonds
 P(VIII) recalé= profil équivalent de mai 2001, P(VIII) sublimé= profil obtenu en sommant les concentrations des 7 premiers cm w.e. de P(VIII) recalé, p1'= premier pic de SS 2001

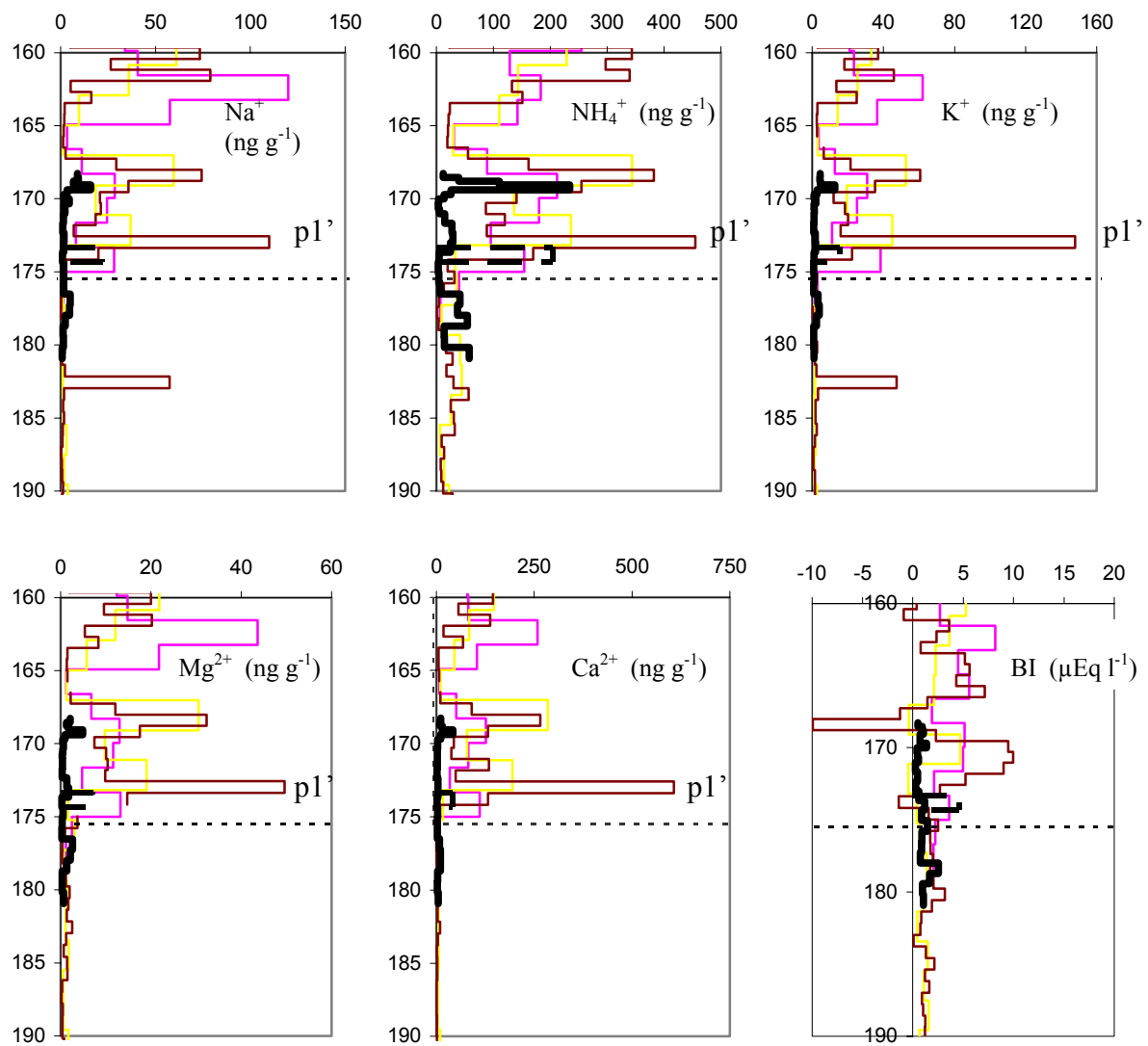


Fig D.3 (suite et fin): Devenir de la neige de surface de mai 2001 dans les puits profonds
Légende identique
BI= Bilan Ionique

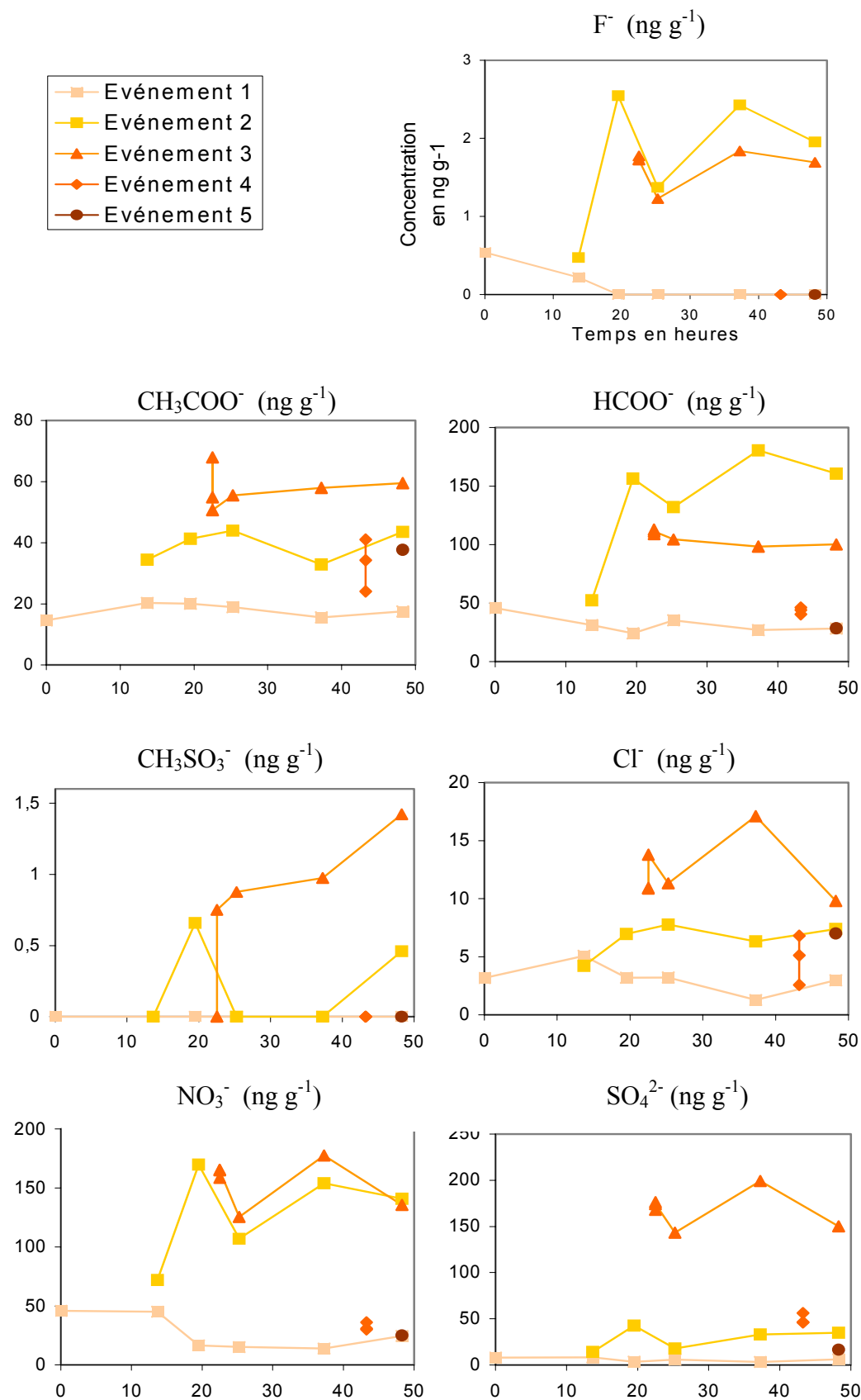


Fig D.4 : Evolution temporelle de la chimie des précipitations fraîches de février 2002

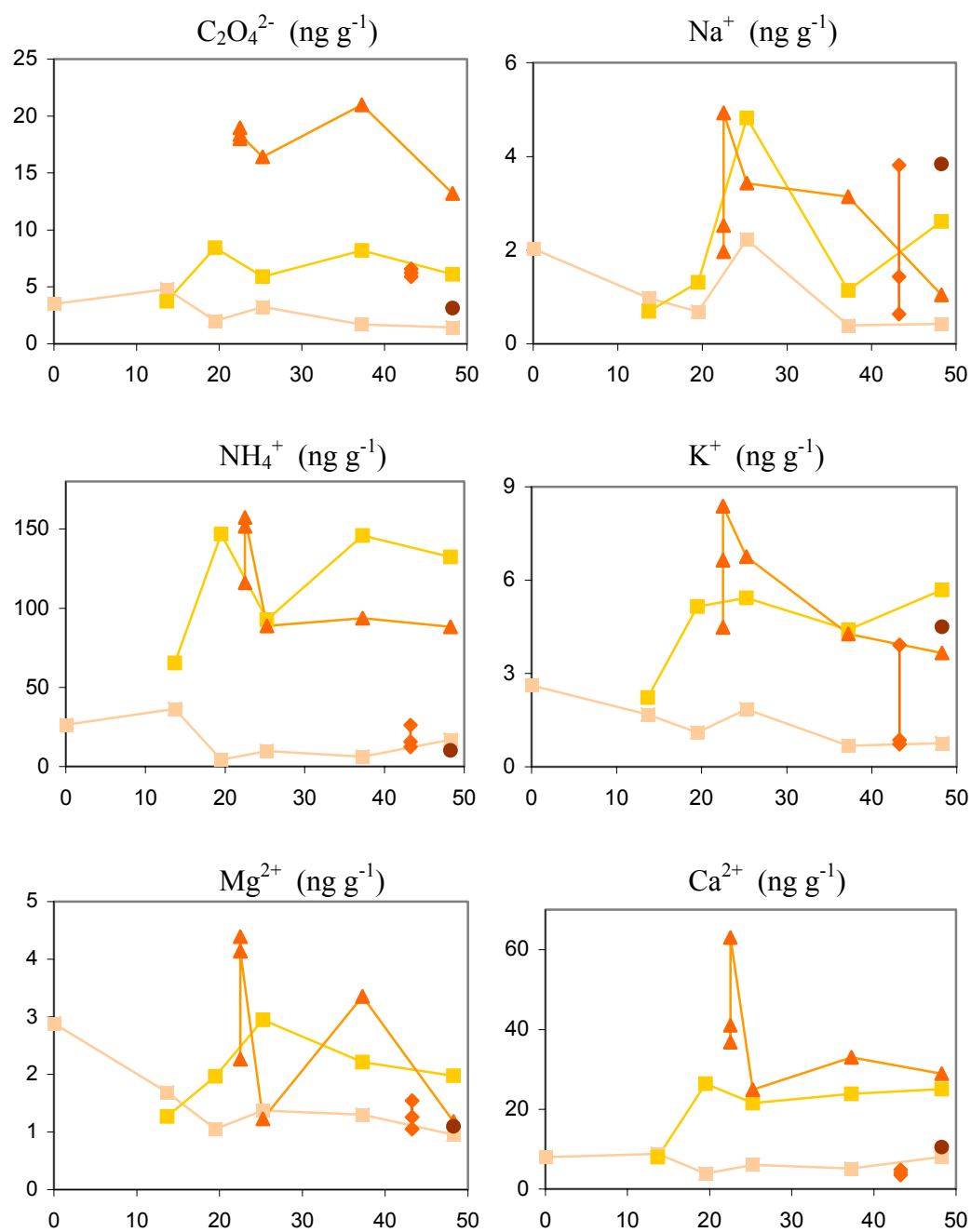


Fig D.4 (suite): Evolution temporelle de la chimie des précipitations fraîches de février 2002
Légende identique

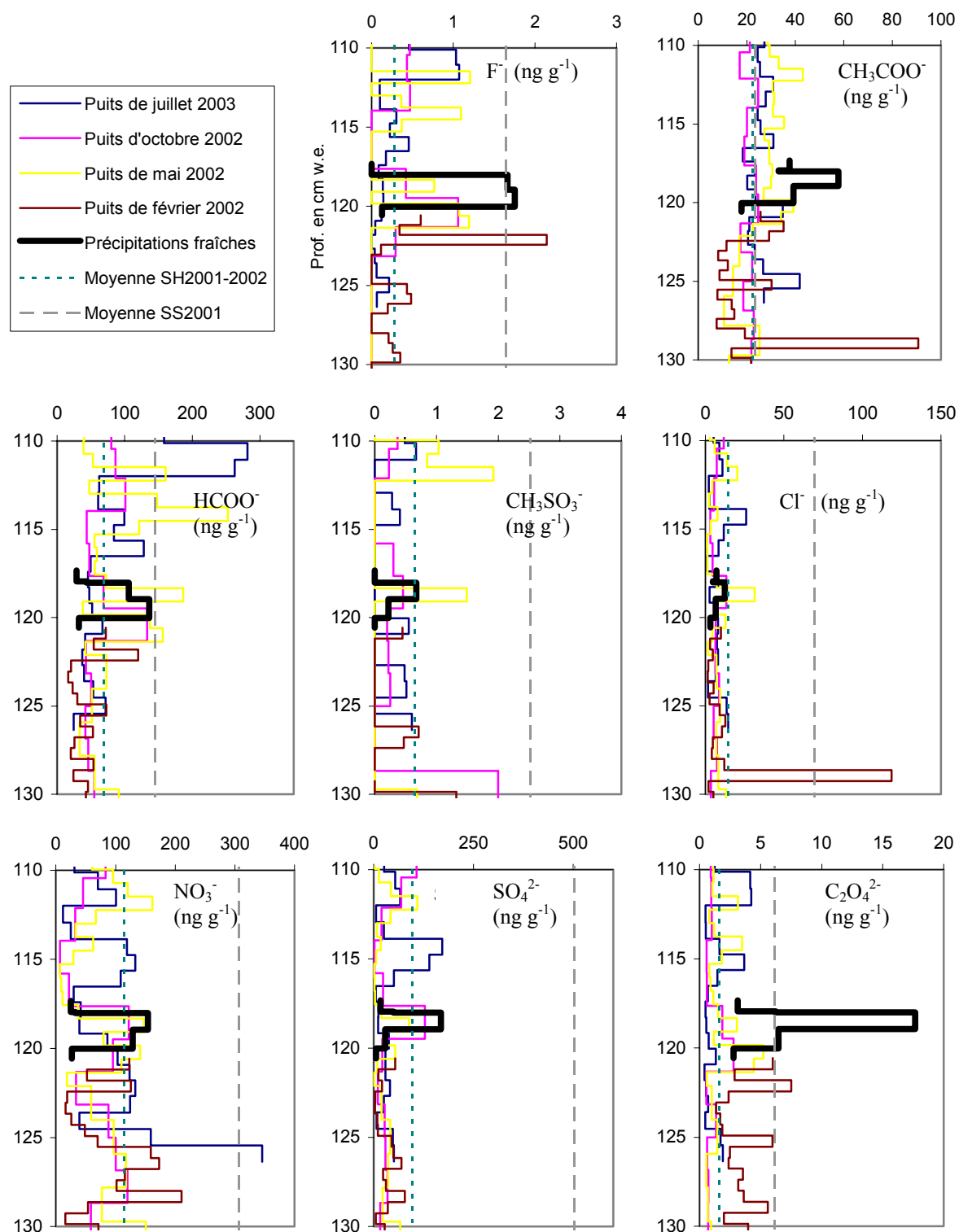


Fig D.5 : Position des profils des précipitations fraîches de février 2002 par rapport aux puits profonds

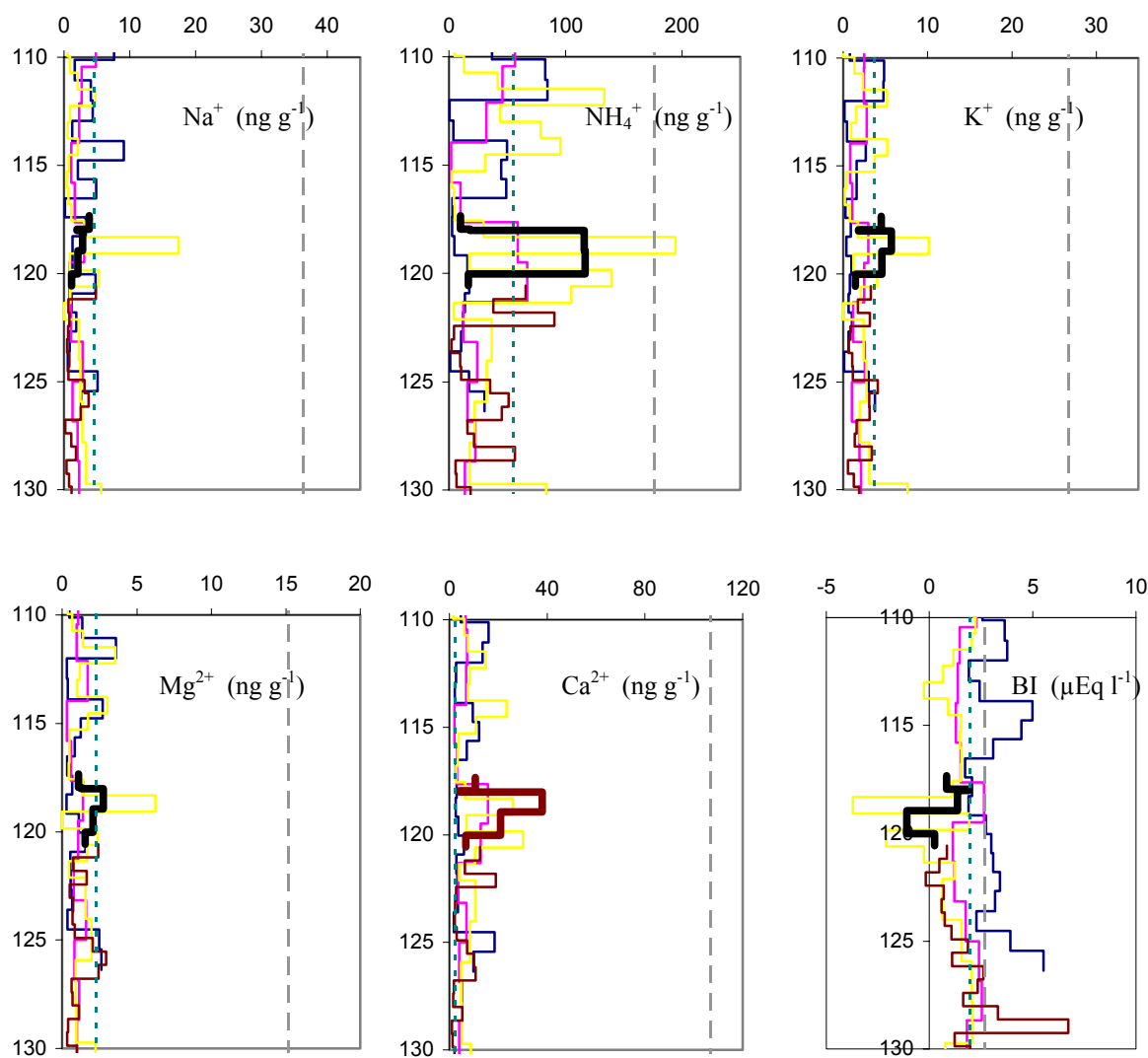


Fig D.5 (suite): Position des profils des précipitations fraîches de février 2002 par rapport aux puits profonds
Légende identique
BI= Bilan Ionique

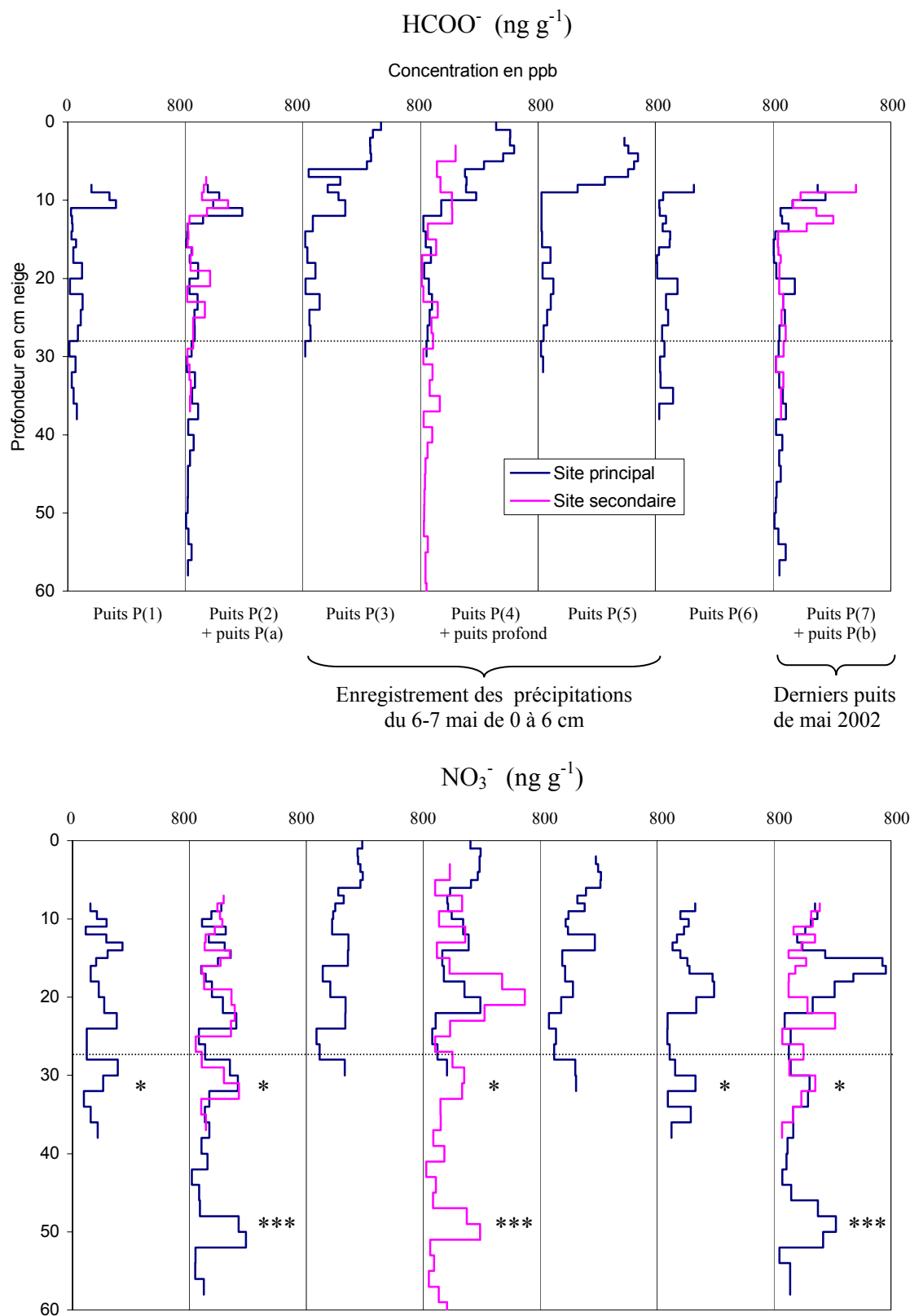


Fig D.6 : Profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal et le site secondaire en mai 2002.

*, *** : motifs caractéristiques à 30 cm et 50 cm sur les profils et utiles pour le calage

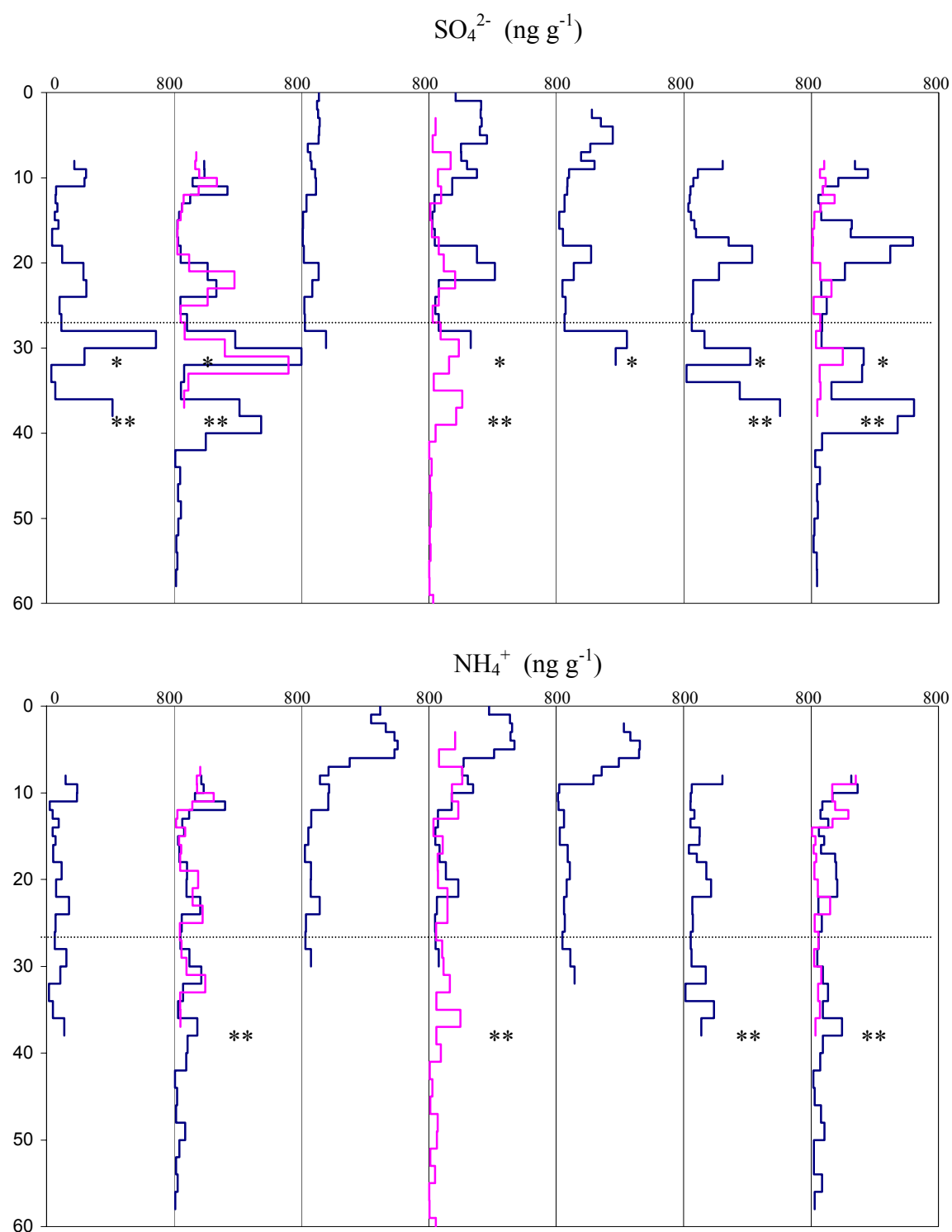


Fig D.6 (suite) : Profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal et le site secondaire en mai 2002.

*, ** : motifs caractéristiques à 30 cm et 38 cm sur les profils et utiles pour le calage

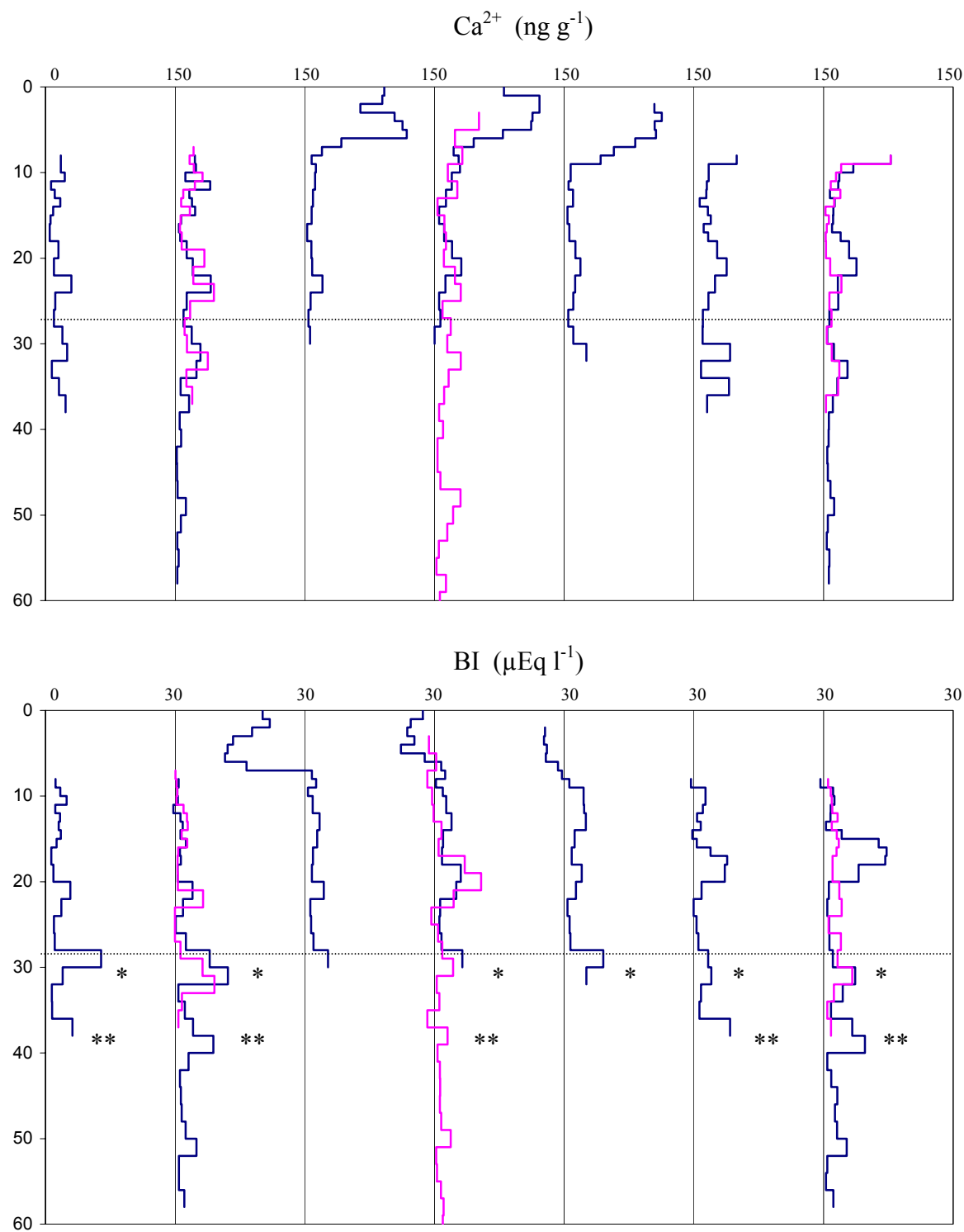


Fig D.6 (suite et fin) : Profils chimiques des espèces majoritaires sur le site principal et le site secondaire en mai 2002.

*, ** : motifs caractéristiques à 30 cm et 38 cm sur les profils et utiles pour le calage
BI= Bilan Ionique

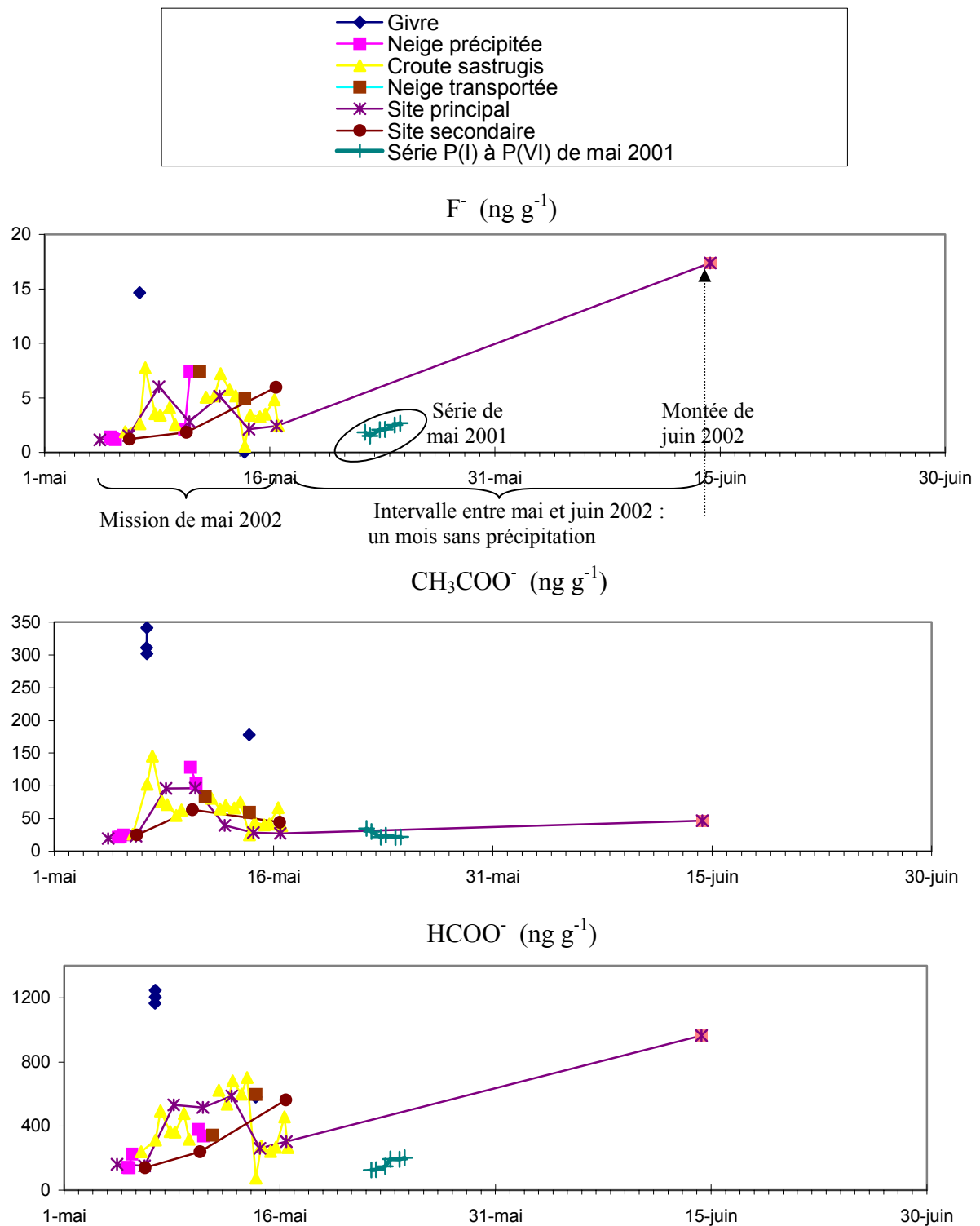


Fig D.7 : Evolution temporelle de la chimie en surface en mai- juin 2002

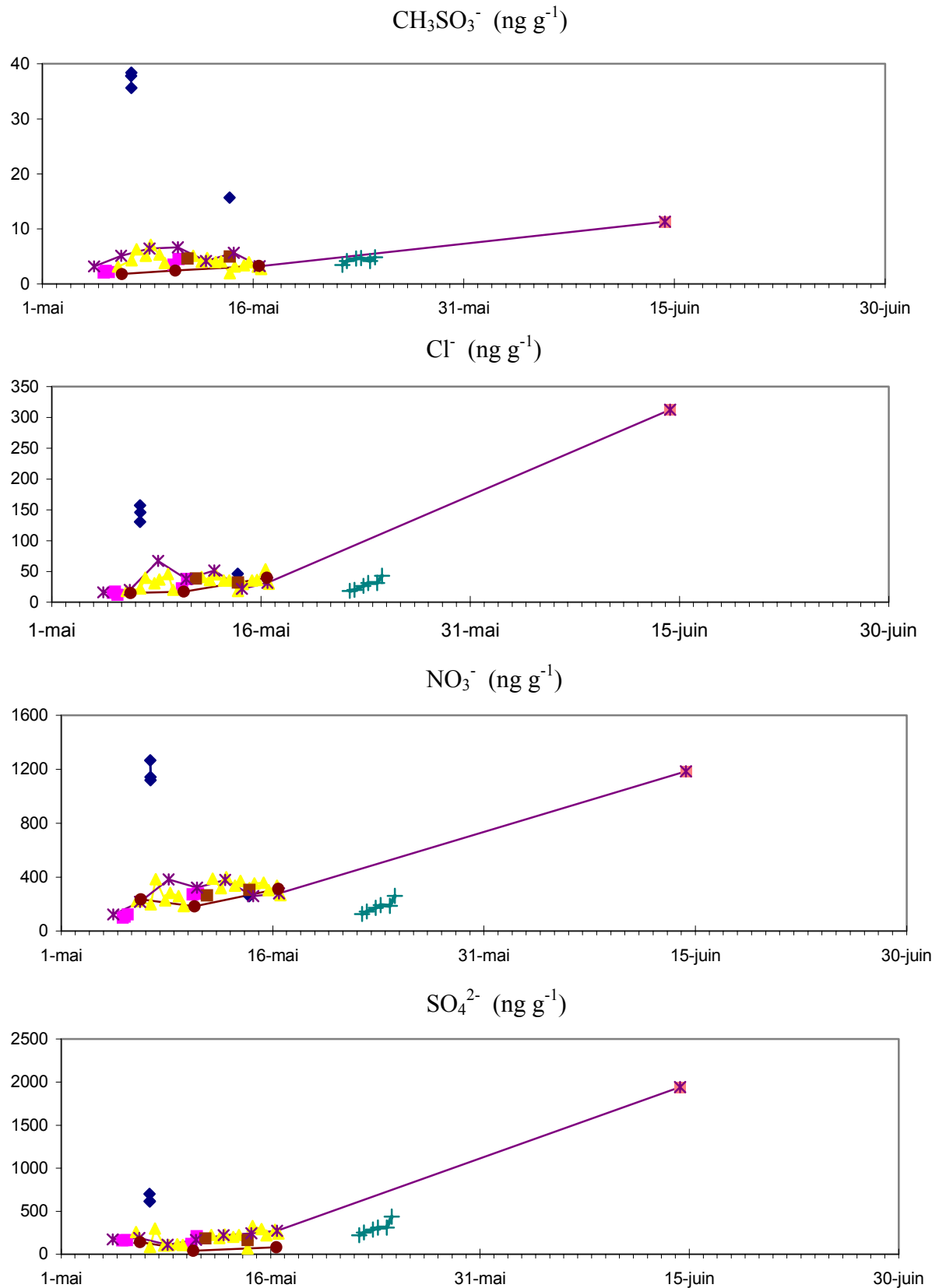


Fig D.7 (suite) : Evolution temporelle de la chimie en surface en mai- juin 2002

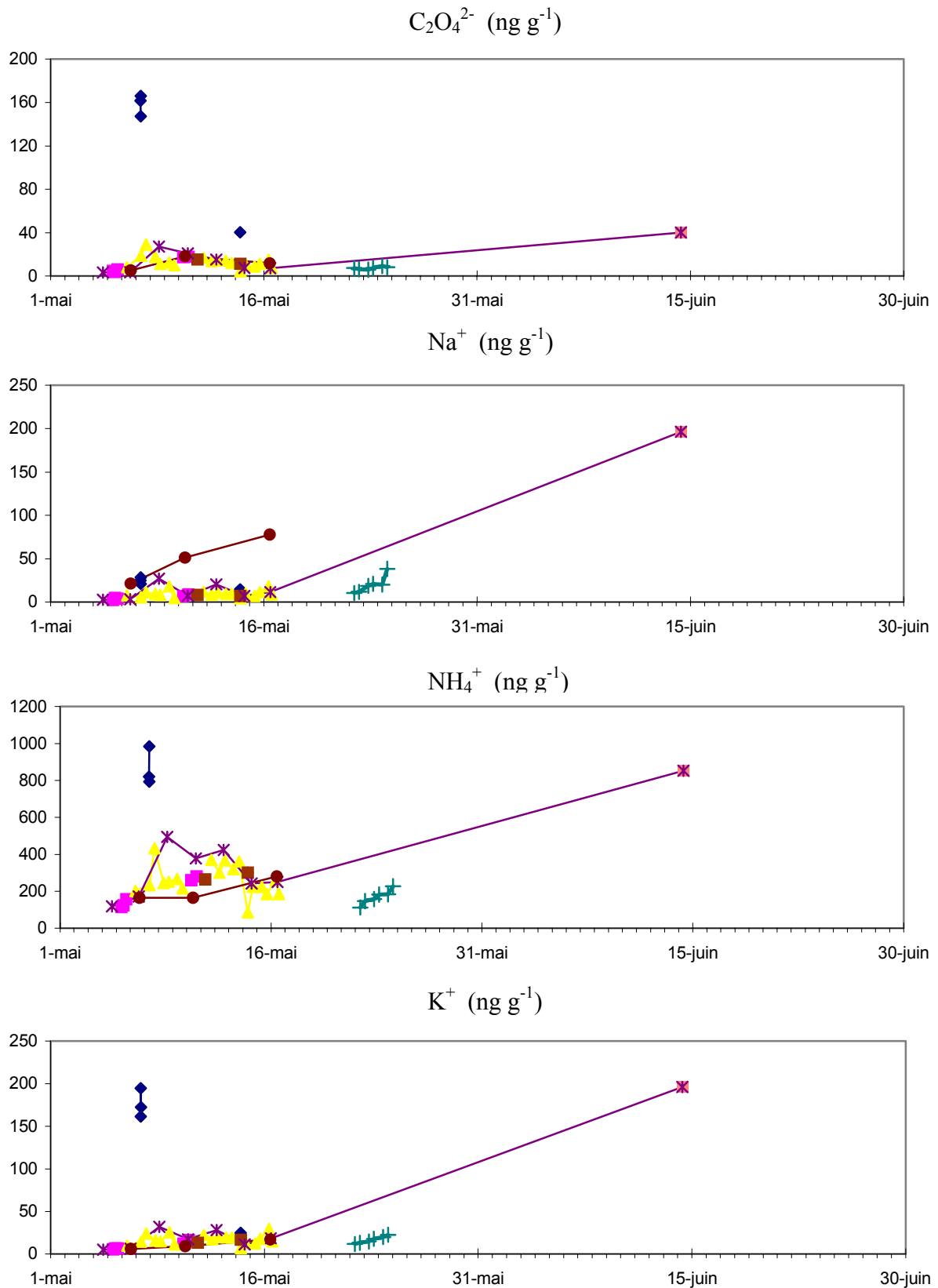


Fig D.7 (suite) : Evolution temporelle de la chimie en surface en mai- juin 2002

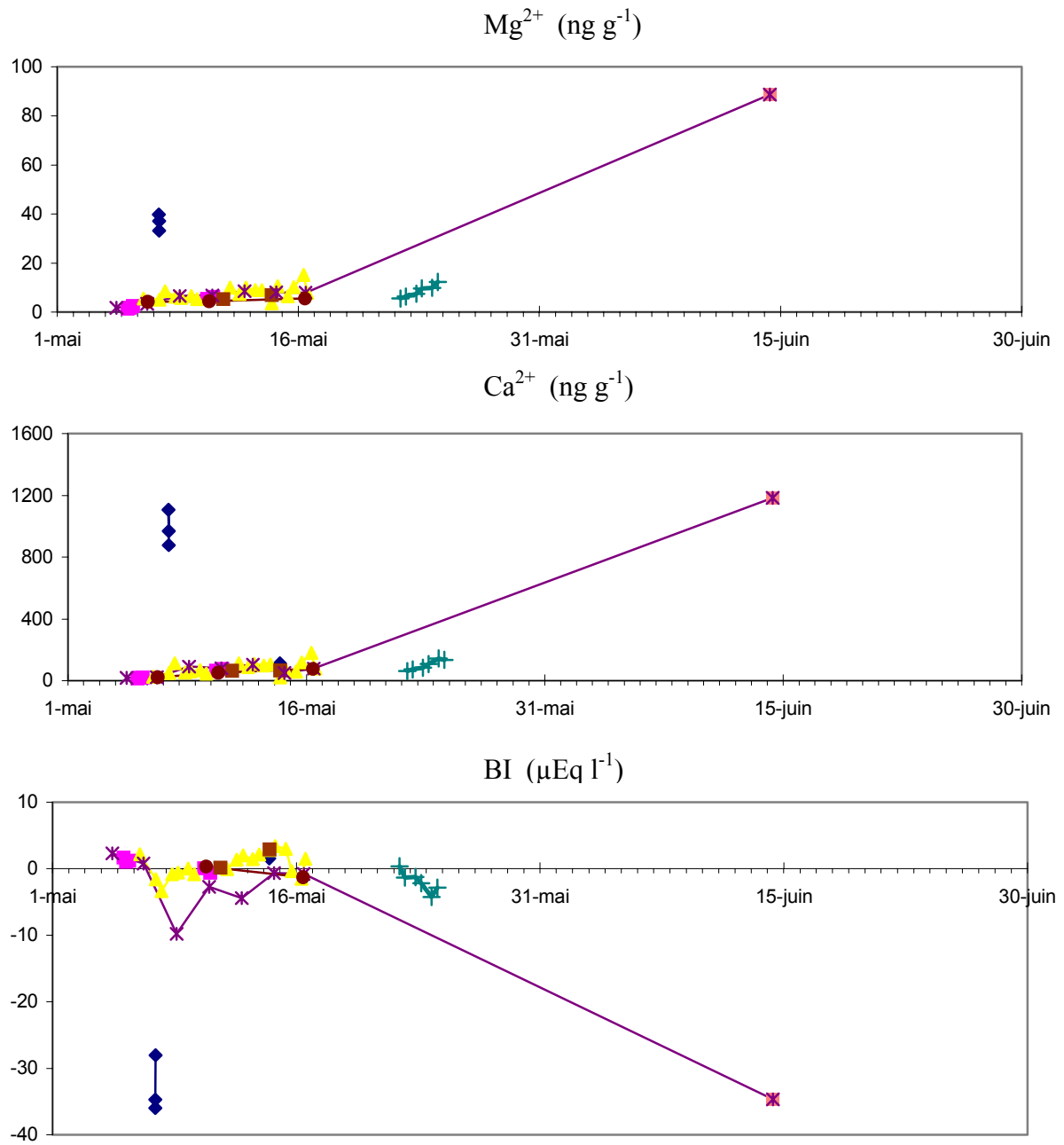


Fig D.7 (suite) : Evolution temporelle de la chimie en surface en mai- juin 2002
BI= Bilan Ionique

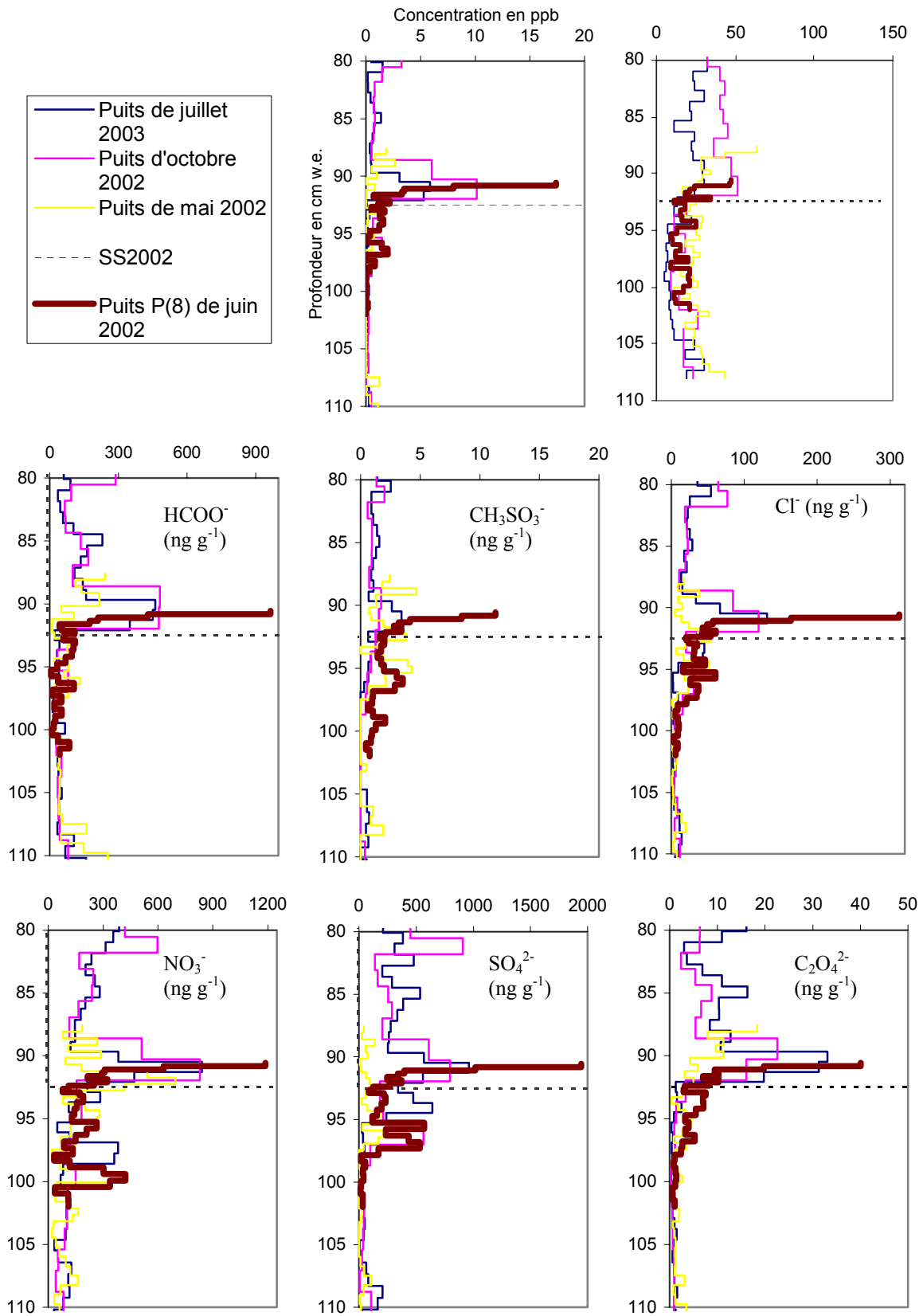


Fig D.8 : Profils chimiques du puits P(8) de juin 2002 par rapport aux profils des puits profonds

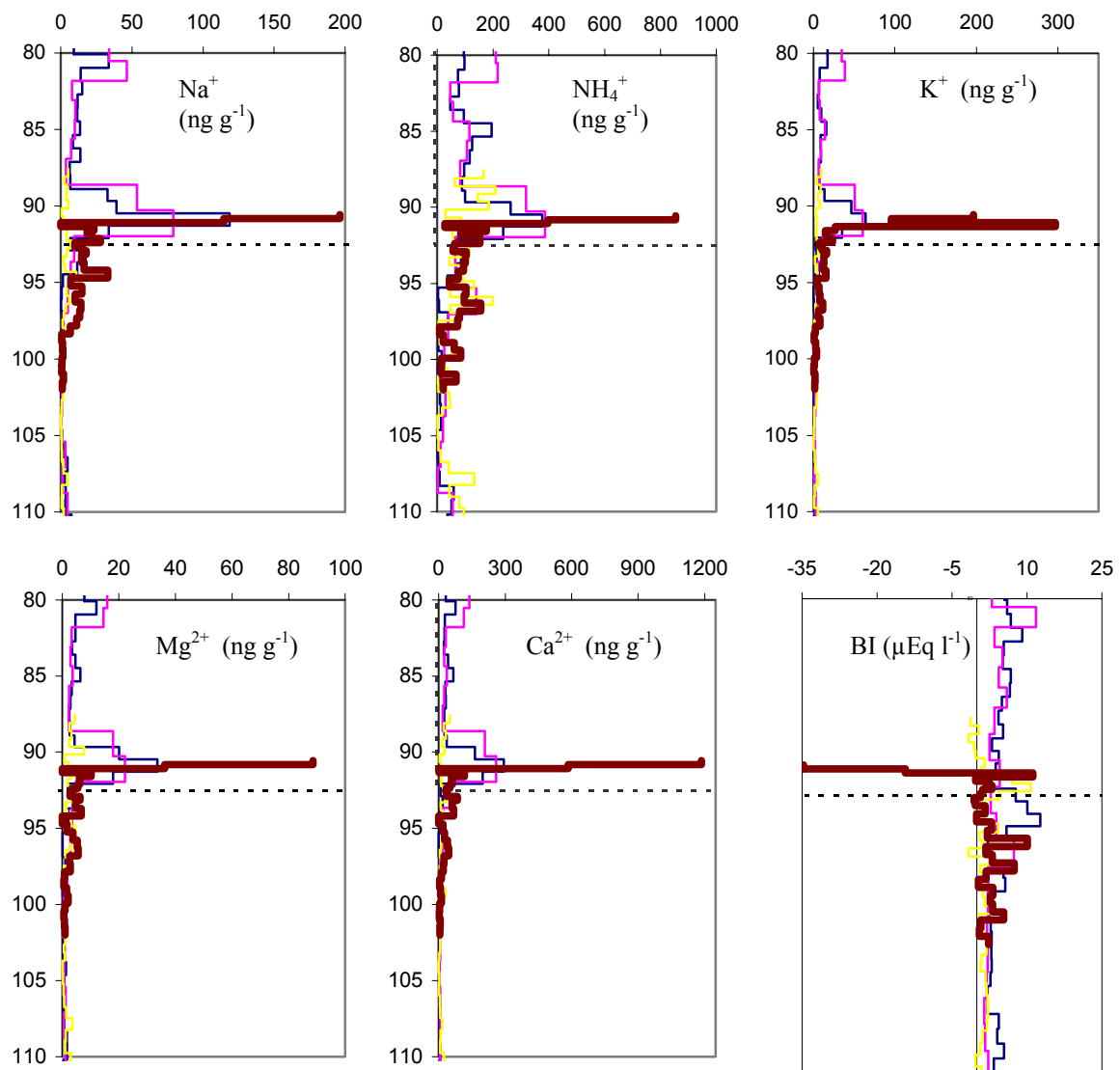


Fig D.8 (suite et fin): Profils chimiques du puits P(8) de juin 2002 par rapport aux puits profonds
BI= Bilan Ionique

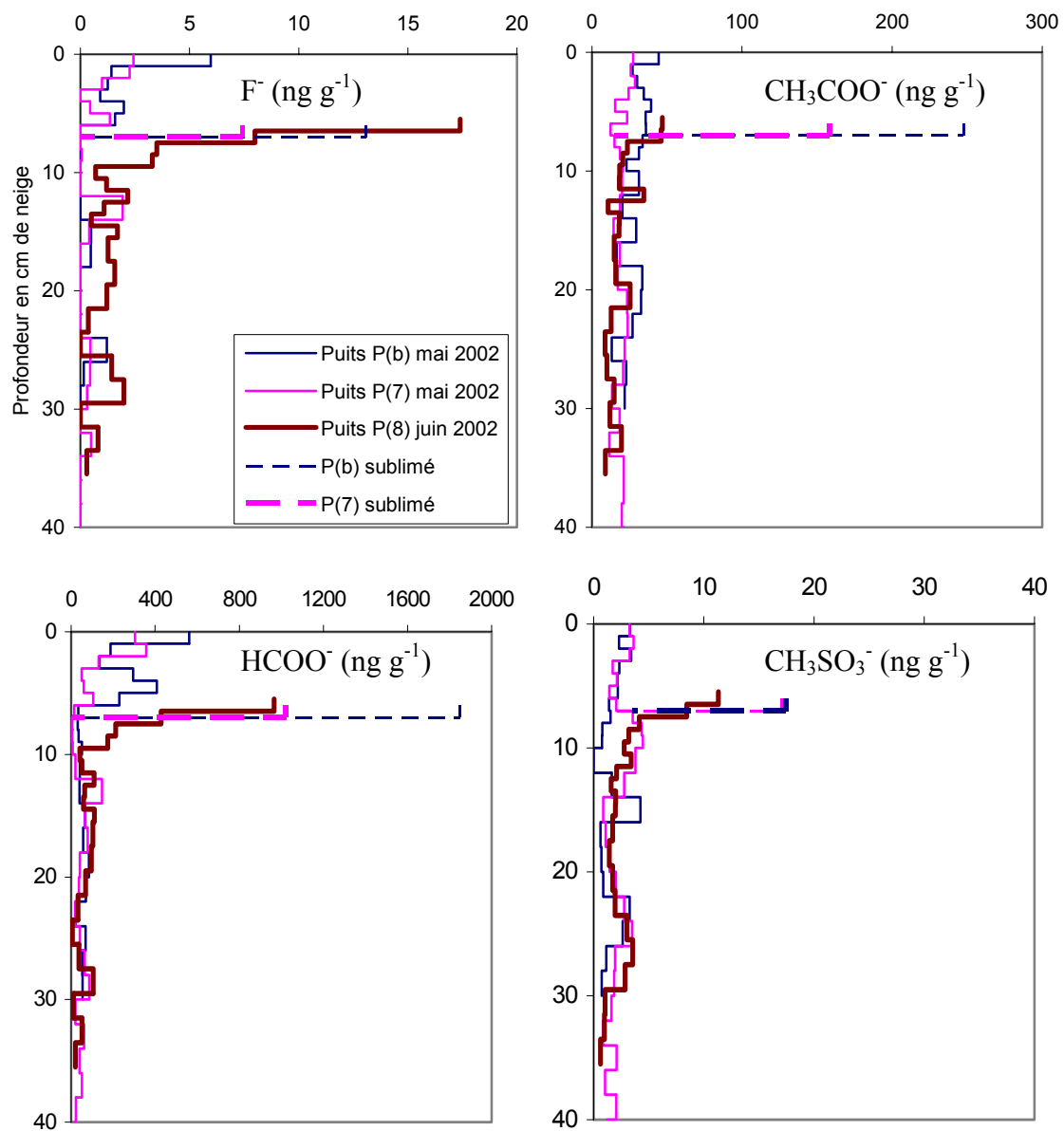


Fig D.9 : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002

Puits P(b) mai 2002= Puits de 30 cm du 16 mai 2002 sur le site secondaire

Puits P(7) mai 2002= Puits de 50 cm du 16 mai 2002 sur le site principal

Puits P(8) juin 2002= Puits de 30 cm du 14 juin 2002 sur le site principal, calé sur les autres par les motifs * à 22 cm et ** à 30 cm

P(b) sublimé= « pic de sublimation de surface » obtenu en sommant les quantités ioniques déposées dans les 6 premiers cm du puits P(b)

P(7) sublimé= « pic de sublimation de surface » obtenu en sommant les quantités ioniques déposées dans les 6 premiers cm du puits P(7)

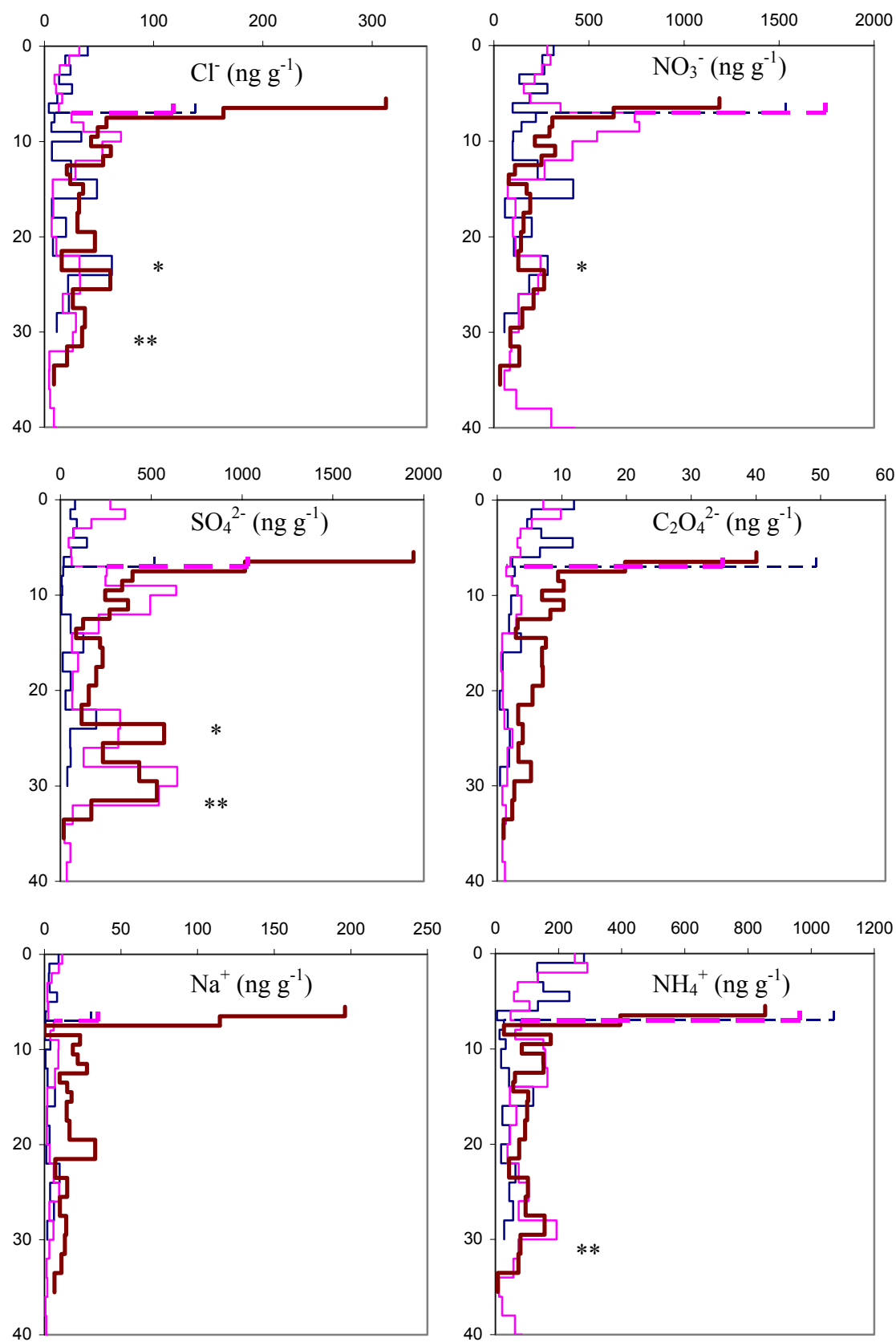


Fig D.9 (suite) : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002

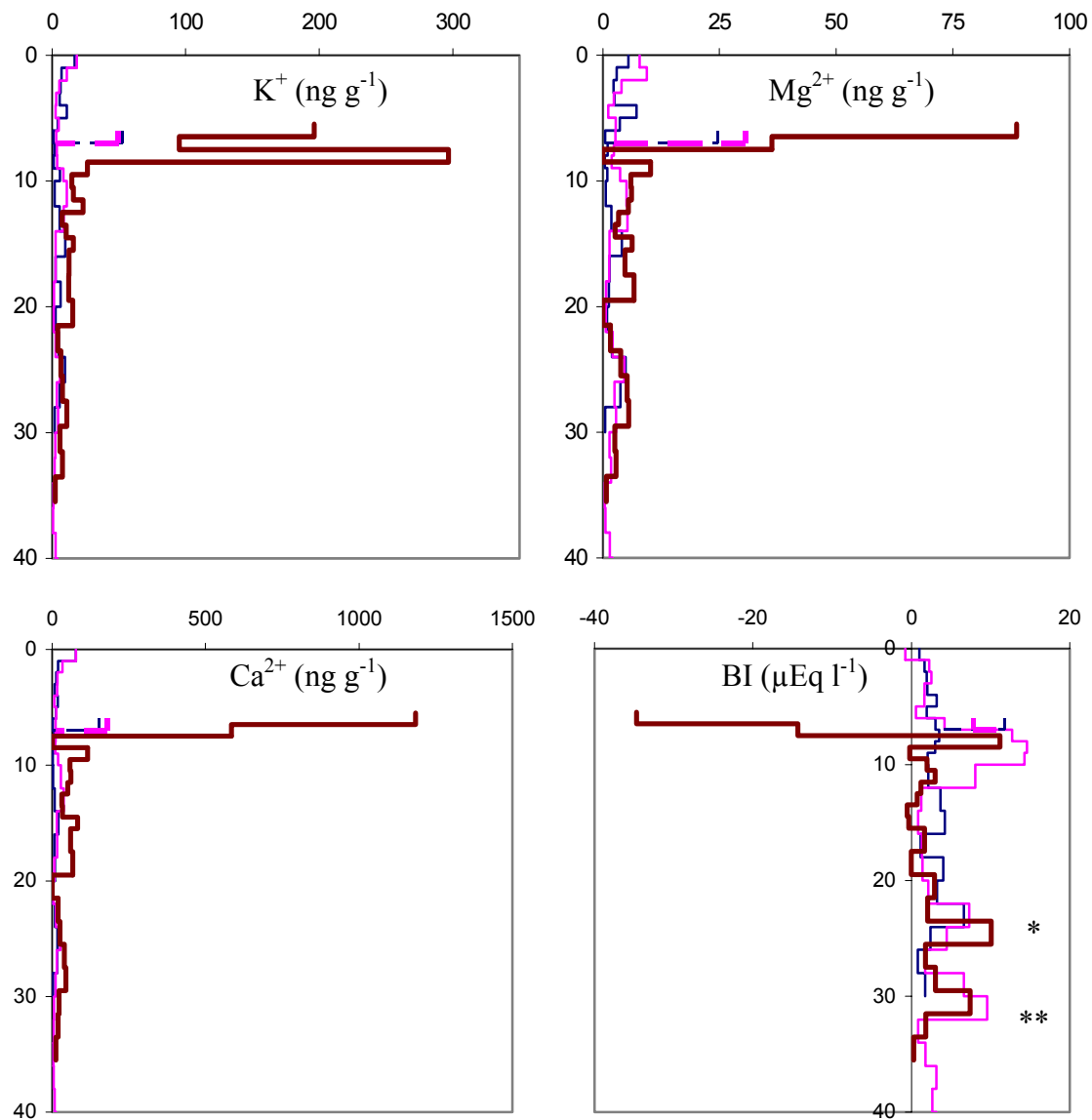


Fig D.9 (suite et fin) : Comparaison des profils de mai 2002 et juin 2002
BI= Bilan Ionique

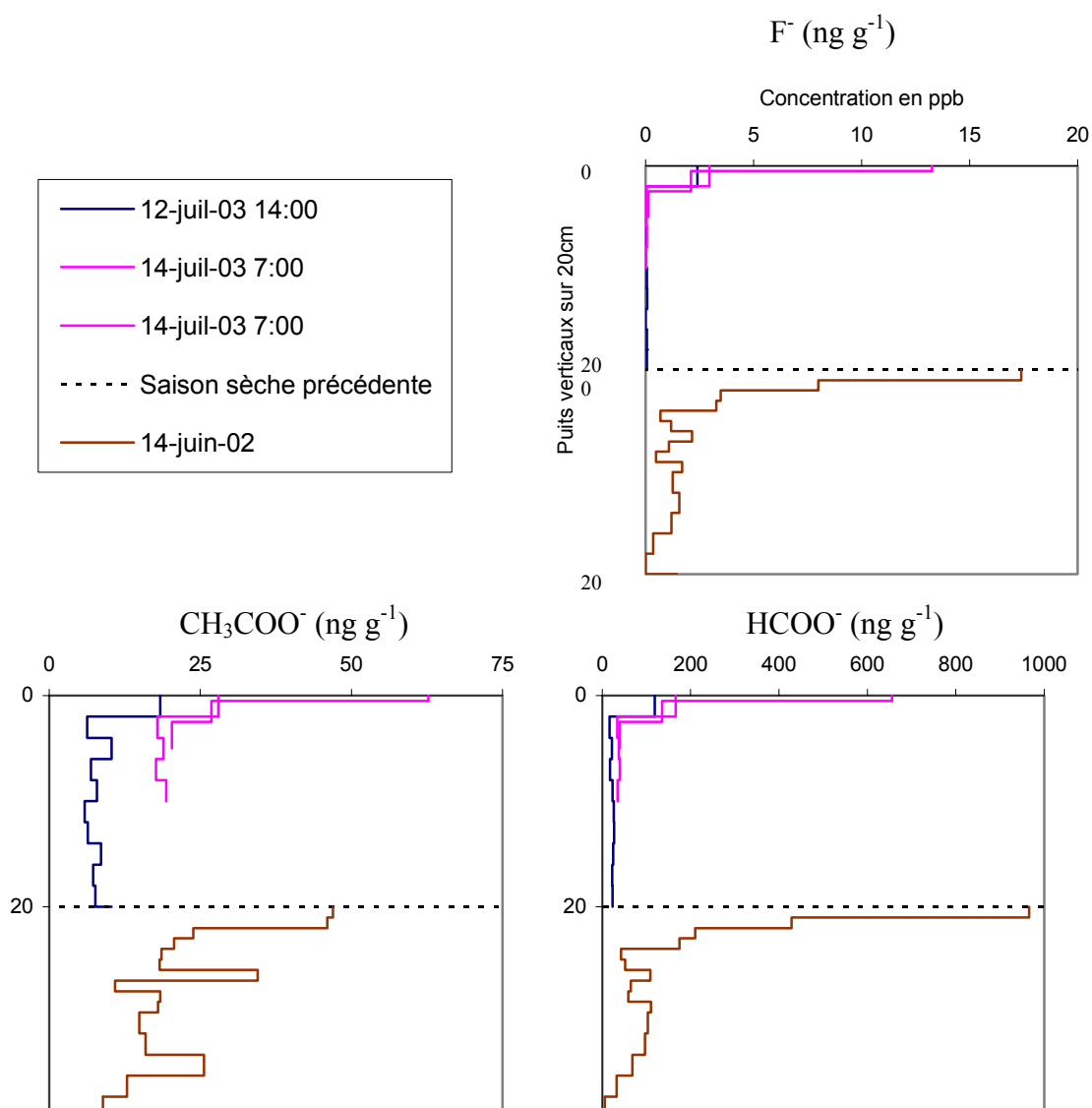


Fig D.10 : Comparaison des profils chimiques de surface de juillet 2003 et juin 2002

12-juil-03 7:00= 1^{er} prélèvement (début du puits profonds de juillet 2003)

14-juil-03 7:00= 2^{ème} prélèvement avec deux résolutions en surface

Saison sèche précédente= Discontinuité

14-juin-02= début du puits P(8) de juin 2002 (début de saison sèche précédente)

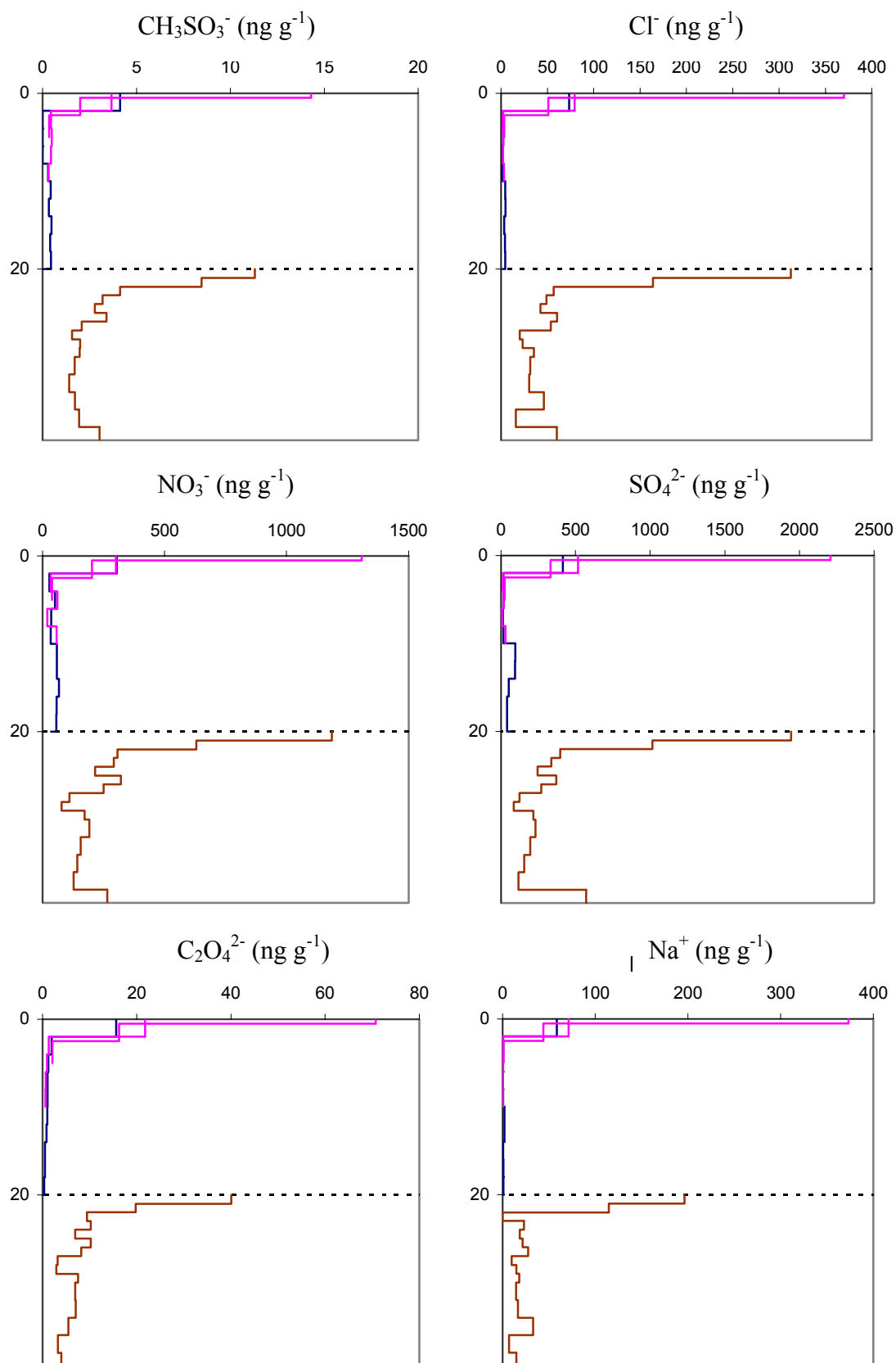


Fig D.10 (suite) : Comparaison des profils chimique de surface de juillet 2003 et juin 2002

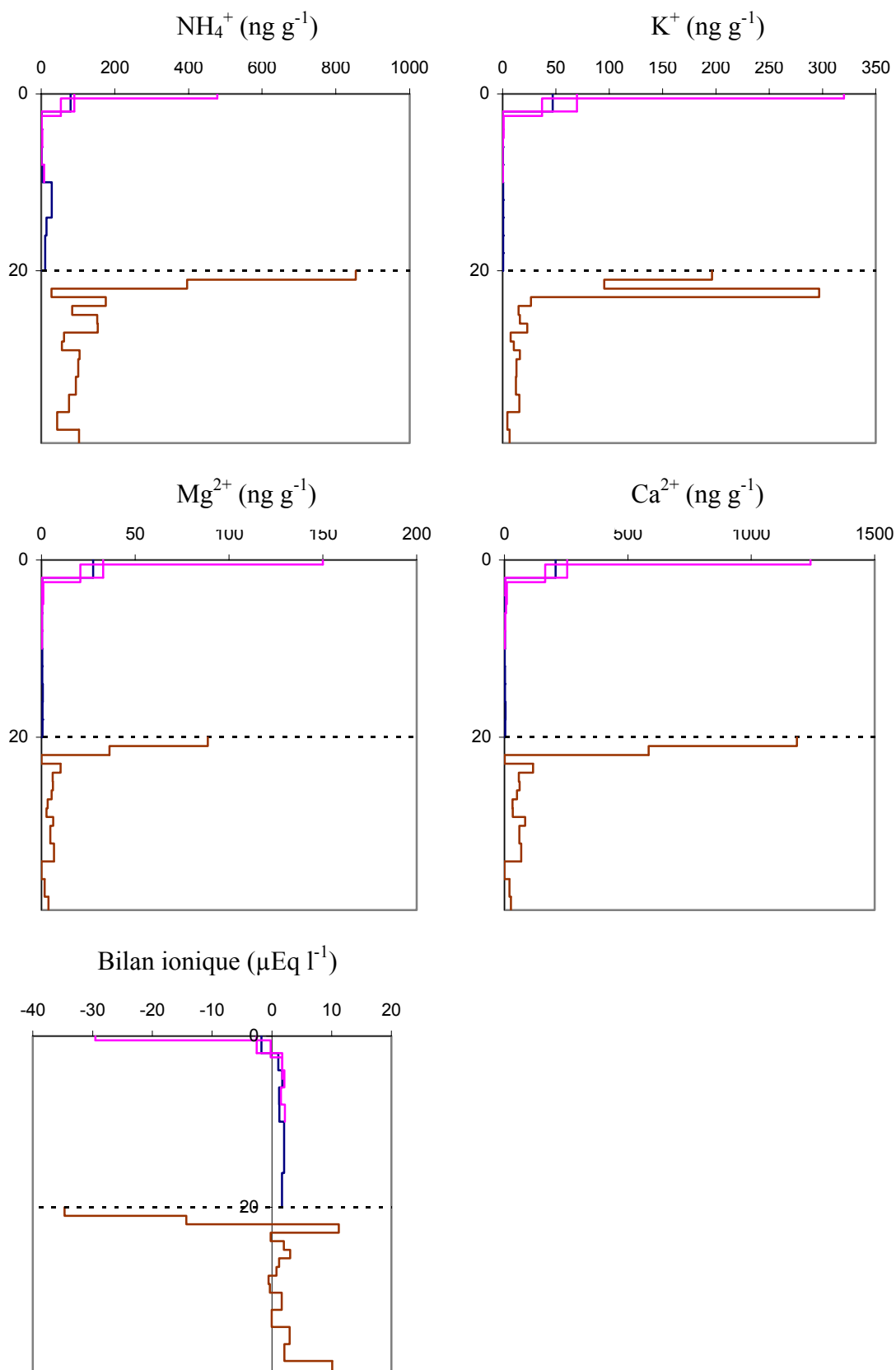


Fig D.10 (suite et fin) : Comparaison des profils chimiques de surface de juillet 2003 et juin 2002

Annexe E : Composition chimique des aérosols à Plataforma Zongo

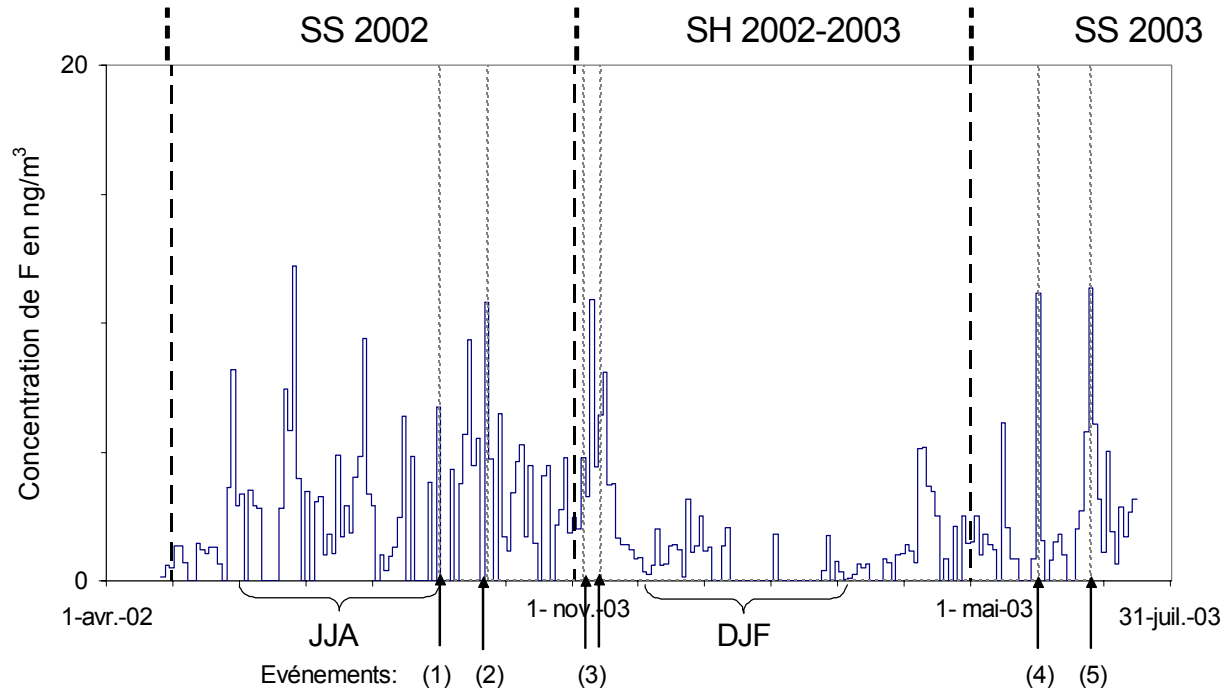


Fig E.1 : Suivi temporel de la concentration en F^- dans les aérosols

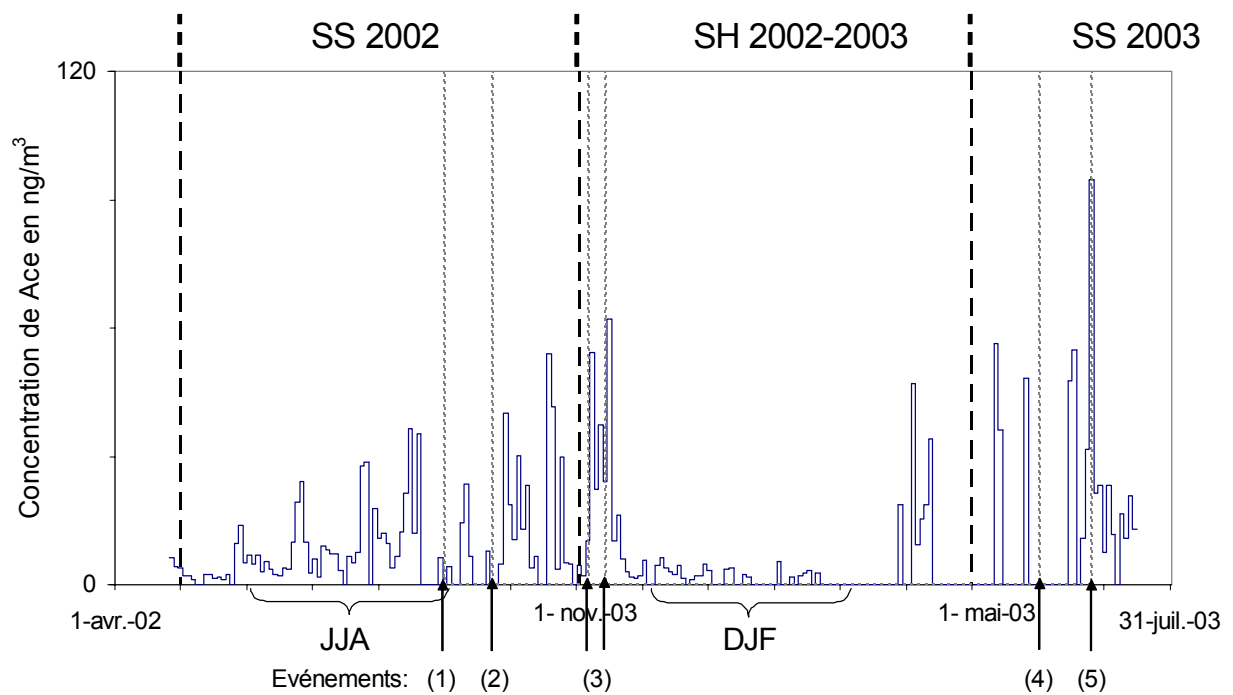


Fig E.2 : Suivi temporel de la concentration en CH_3COO^- dans les aérosols

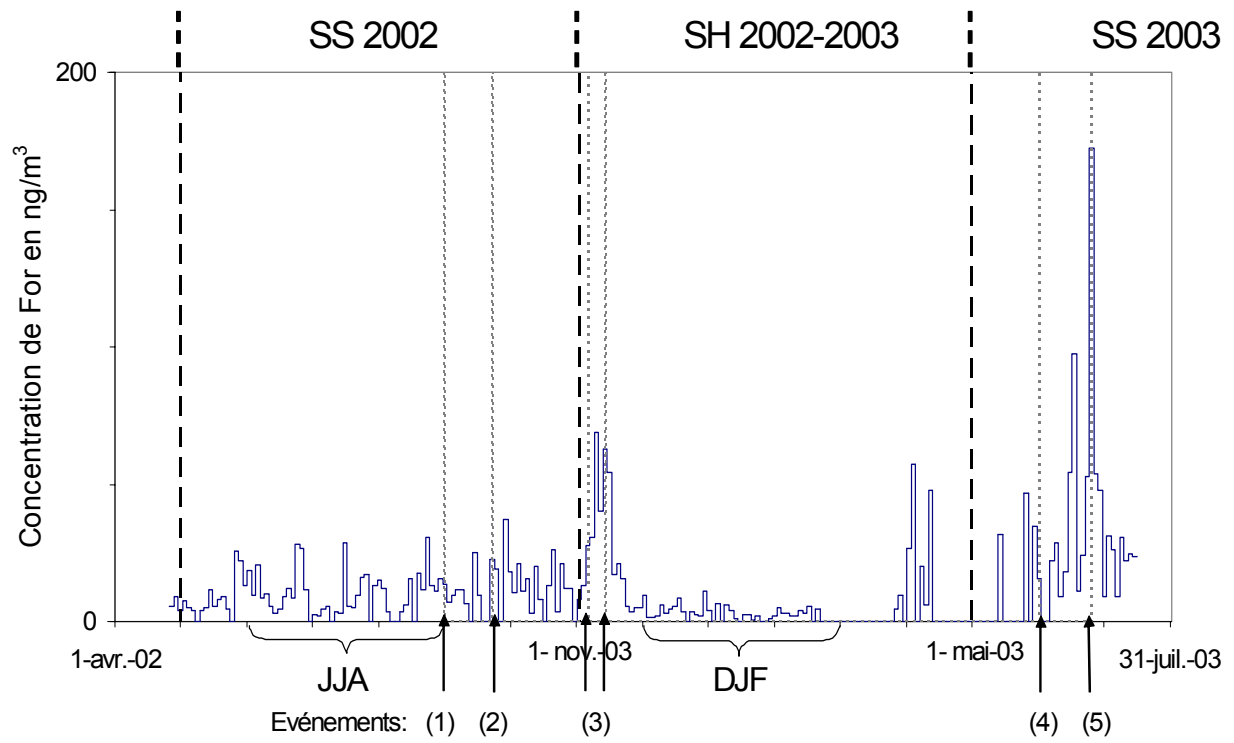


Fig E.3 : Suivi temporel de la concentration en HCOO^- dans les aérosols

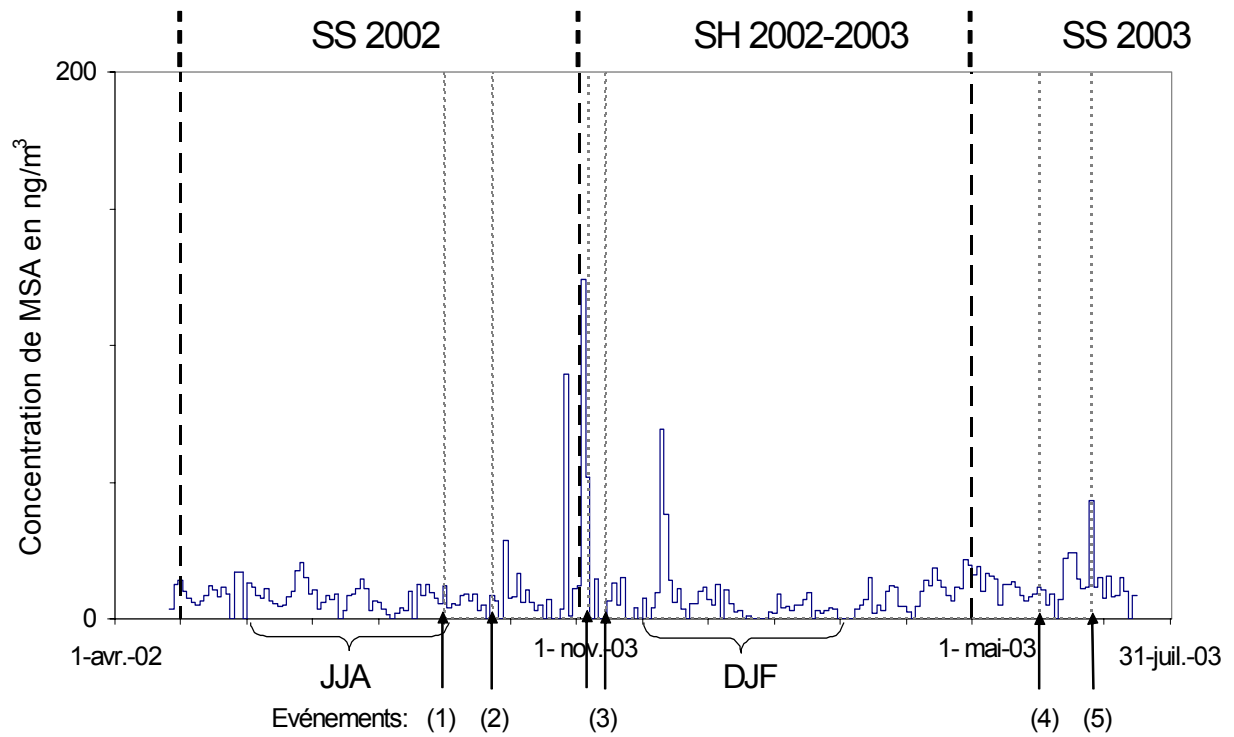


Fig E.4 : Suivi temporel de la concentration en CH_3SO_3^- dans les aérosols

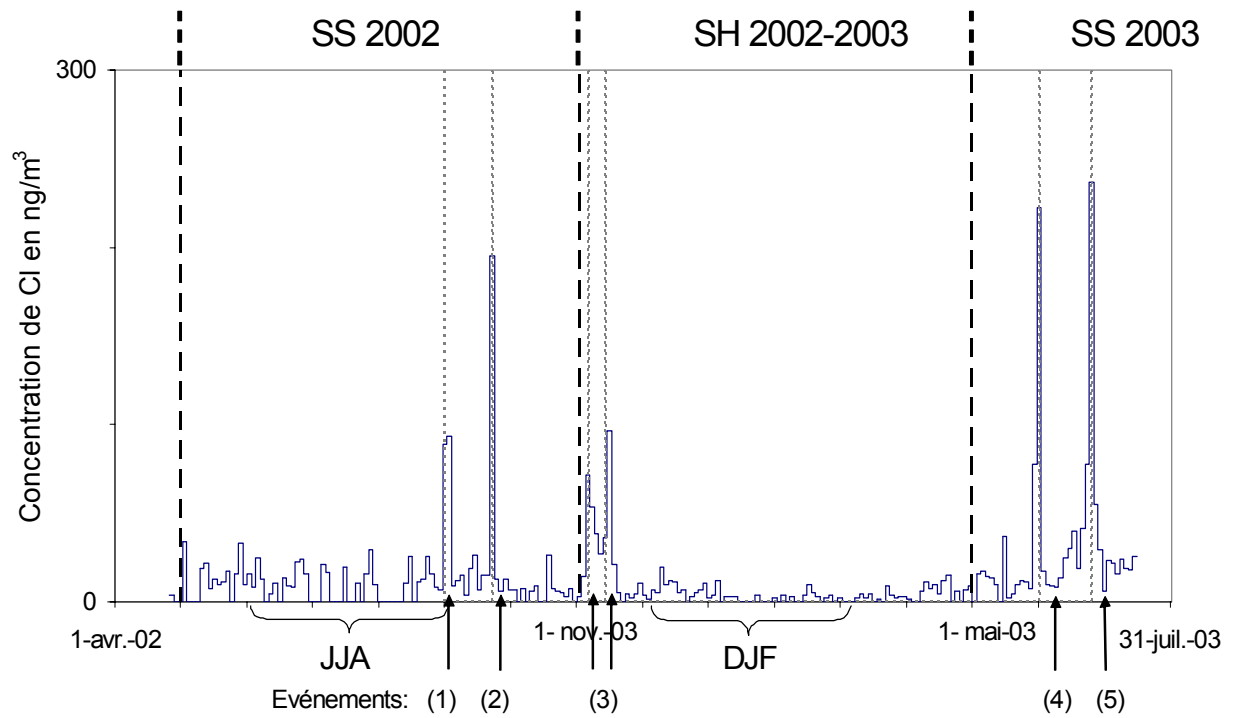


Fig E.5 : Suivi temporel de la concentration en Cl^- dans les aérosols

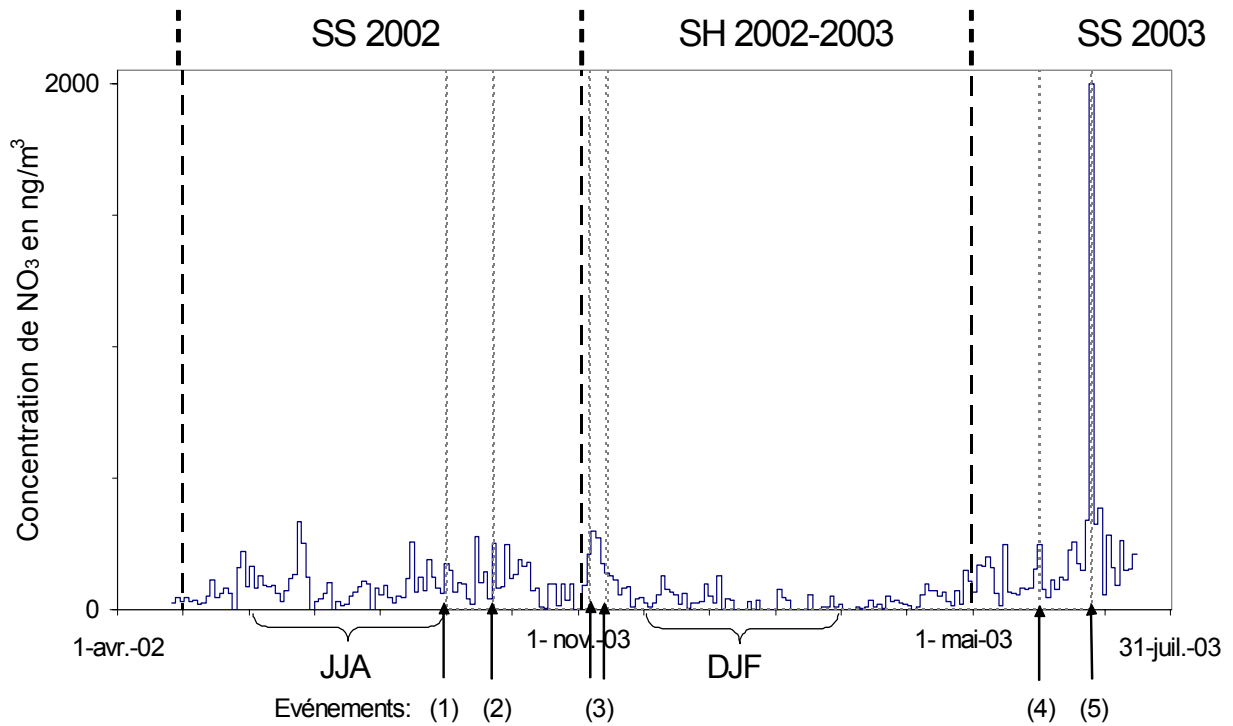


Fig E.6 : Suivi temporel de la concentration en NO_3^- dans les aérosols

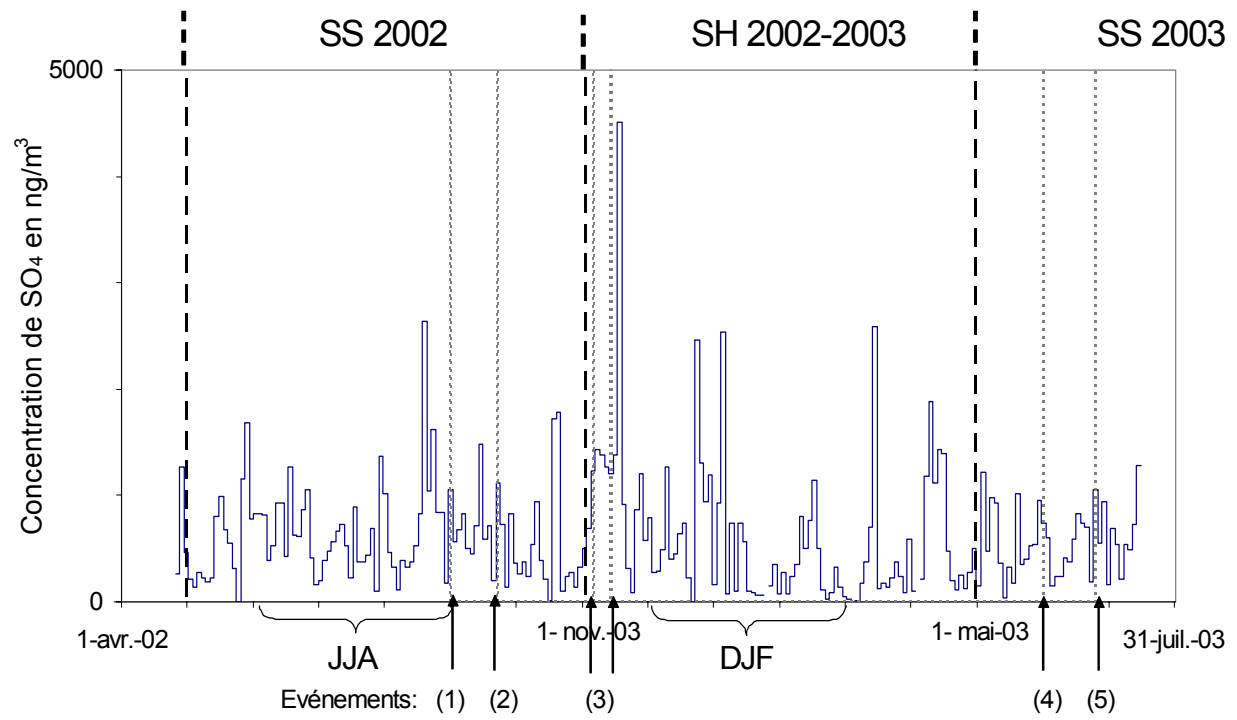


Fig E.7 : Suivi temporel de la concentration en SO_4^{2-} dans les aérosols

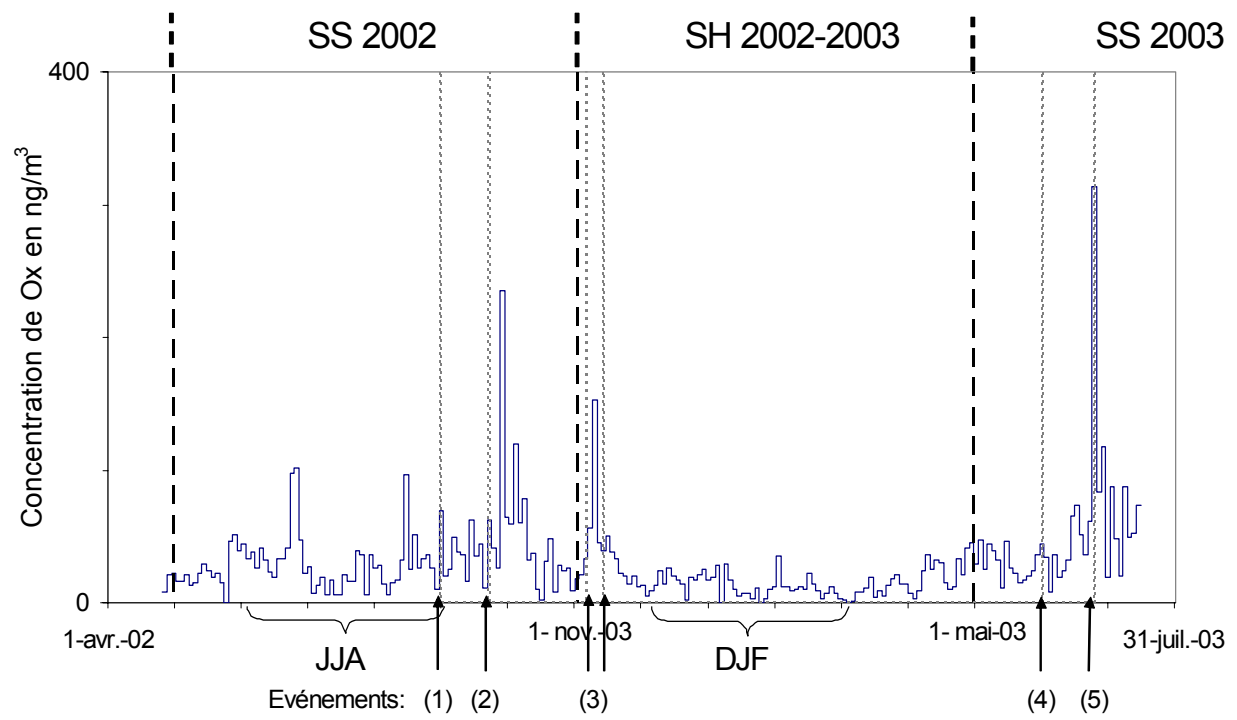


Fig E.8 : Suivi temporel de la concentration en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ dans les aérosols

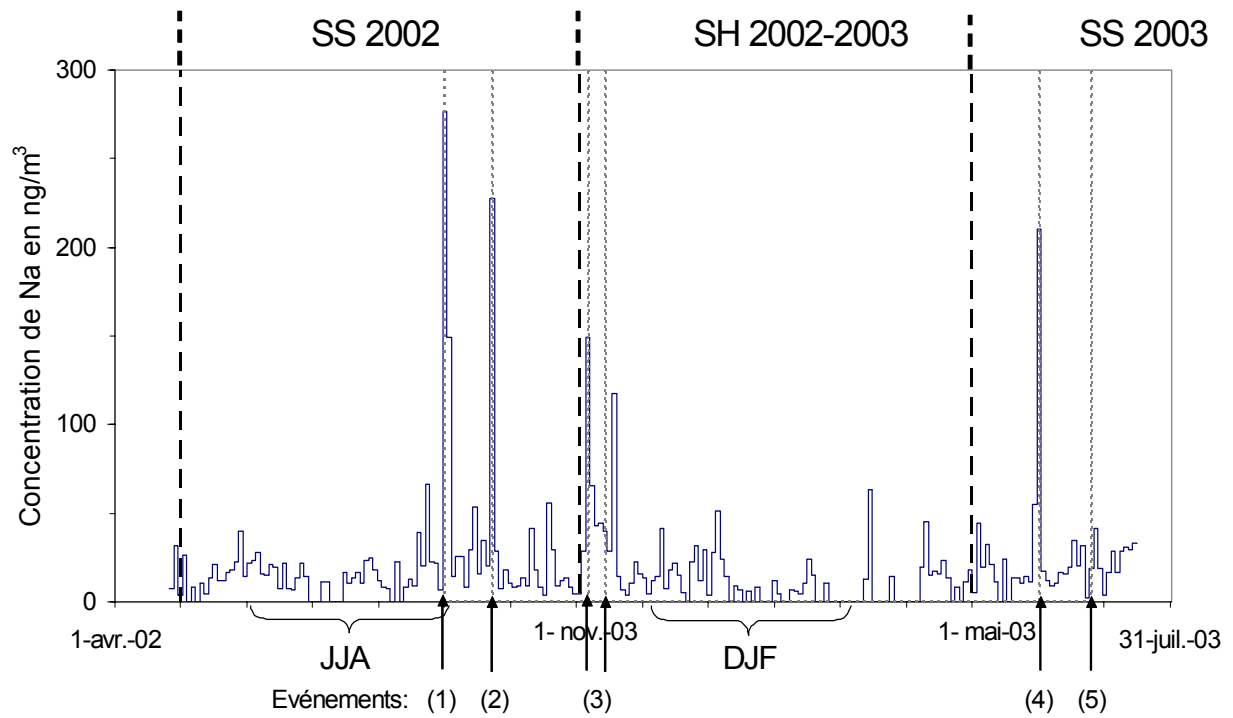


Fig E.9 : Suivi temporel de la concentration en Na⁺ dans les aérosols

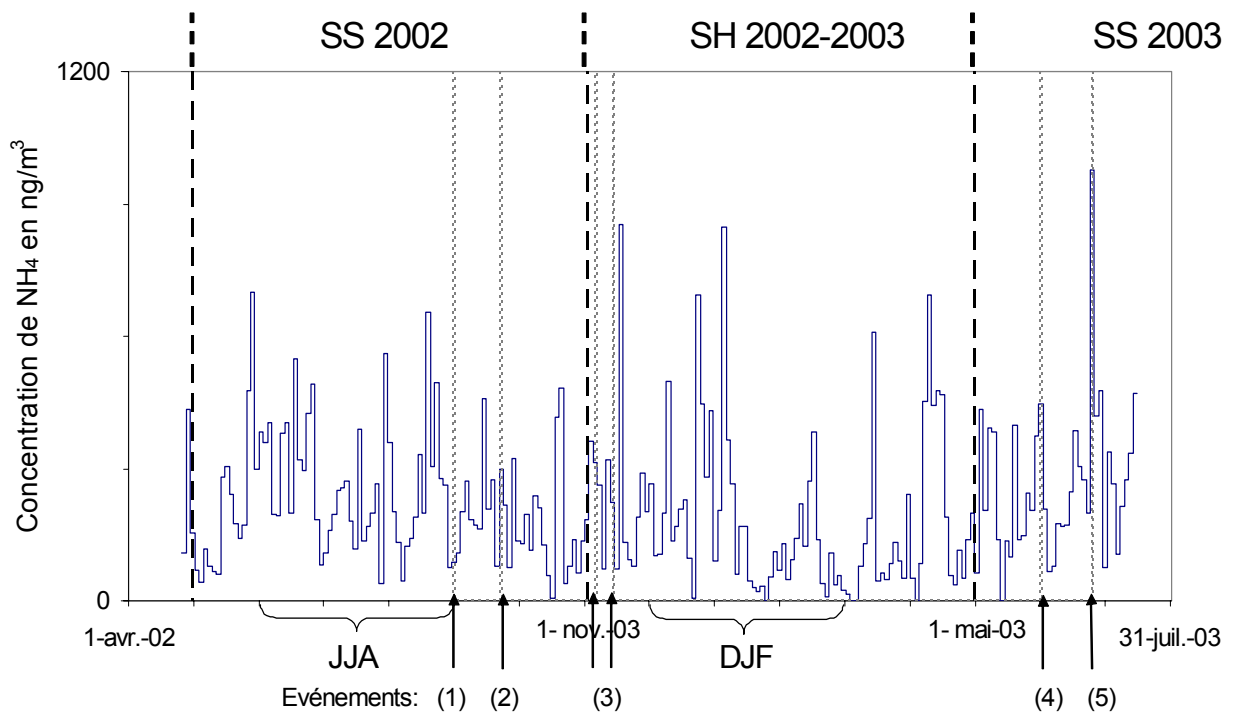


Fig E.10 : Suivi temporel de la concentration en NH₄⁺ dans les aérosols

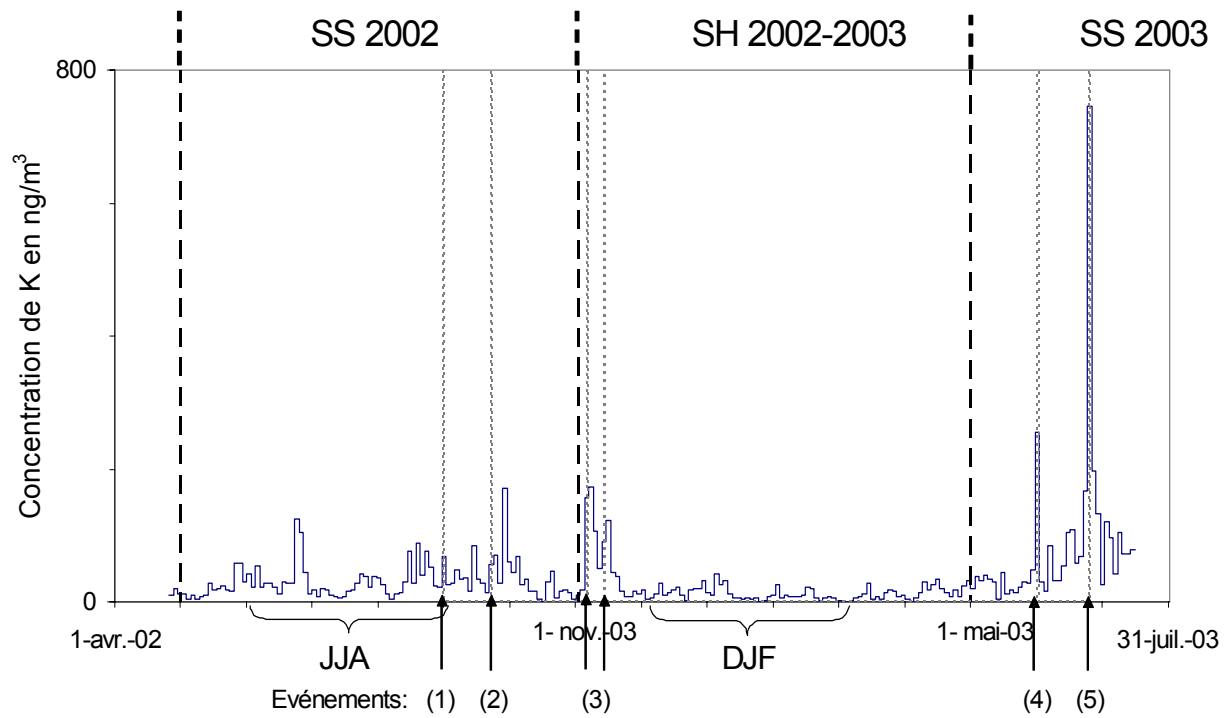


Fig E.11 : Suivi temporel de la concentration en K^+ dans les aérosols

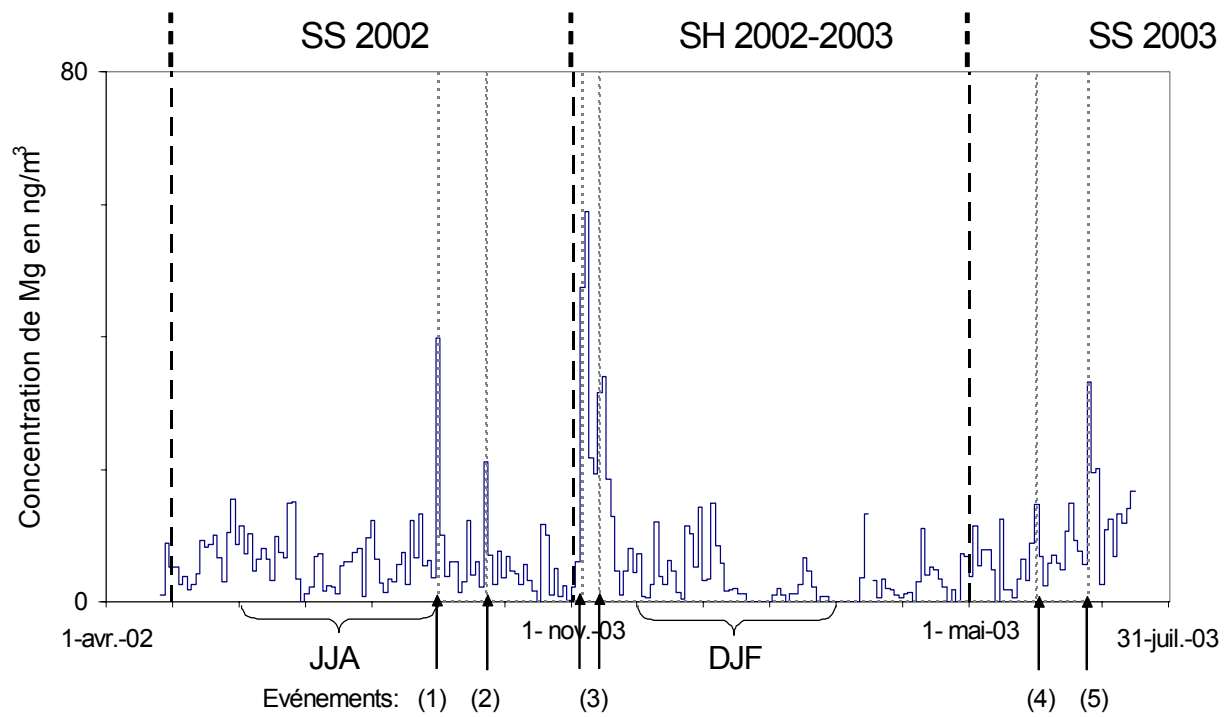


Fig E.12 : Suivi temporel de la concentration en Mg^{2+} dans les aérosols

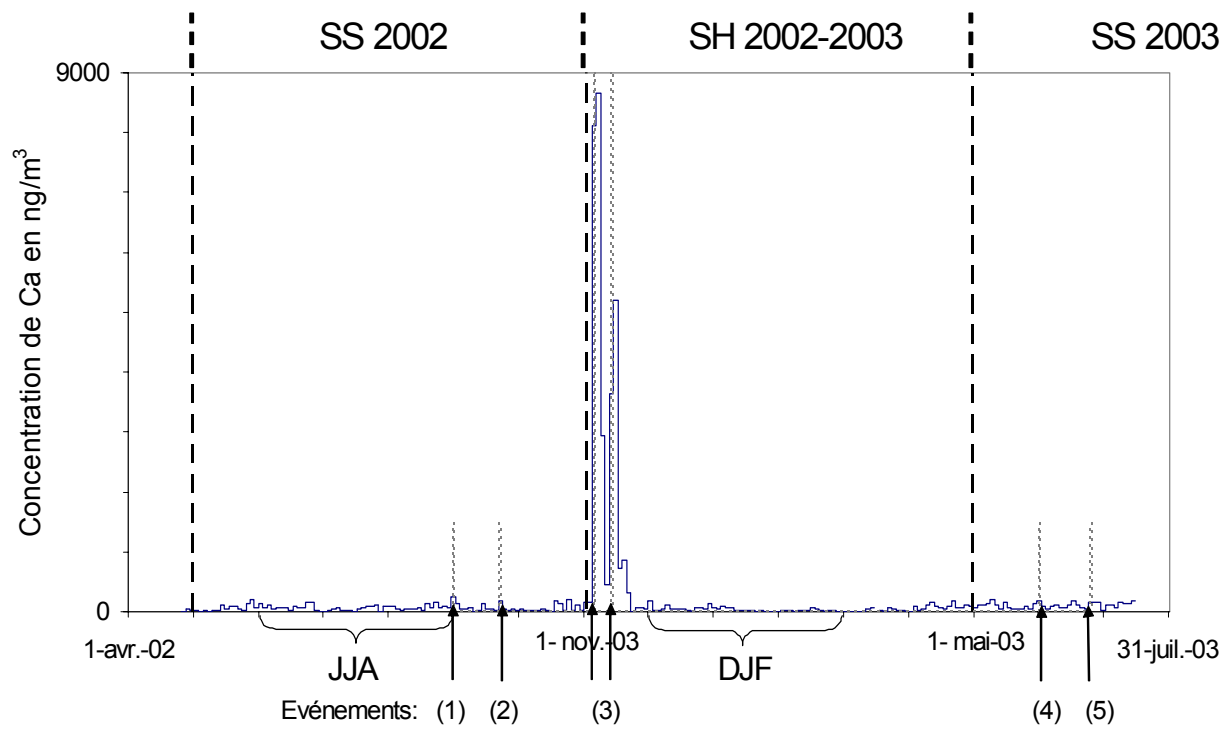


Fig E.13 : Suivi temporel de la concentration en Ca^{2+} dans les aérosols

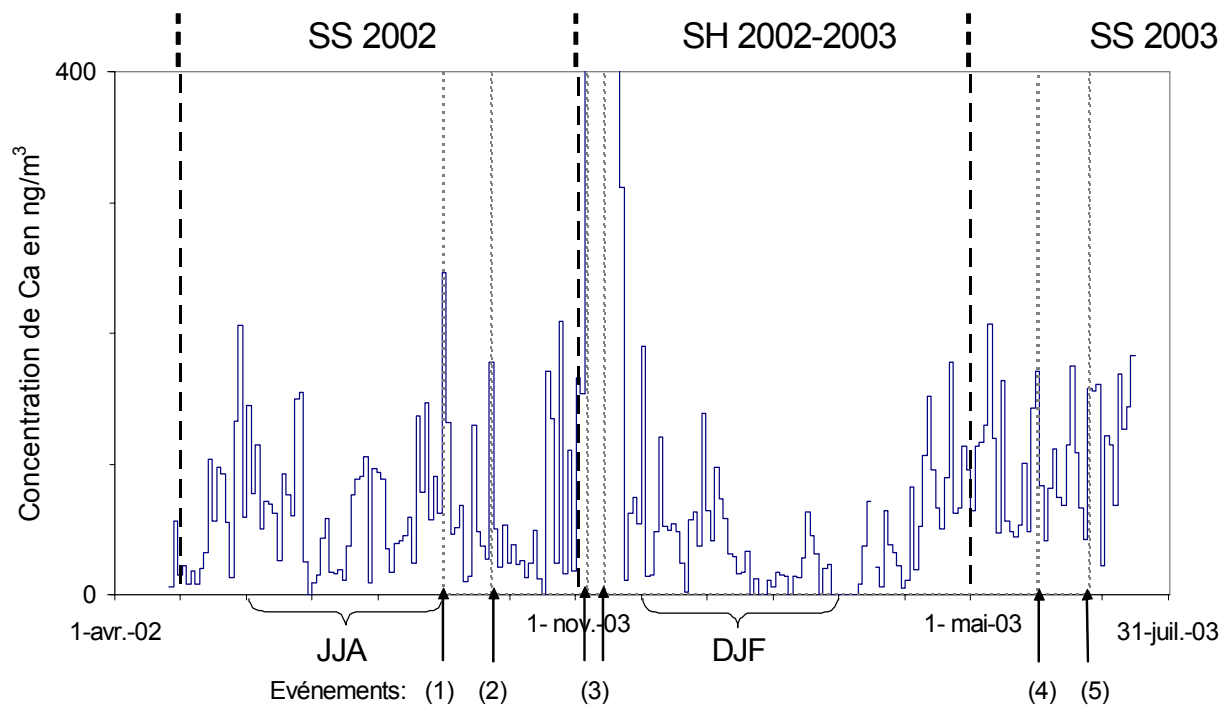


Fig E.13 (gros plan) : Suivi temporel de la concentration en Ca^{2+} dans les aérosols

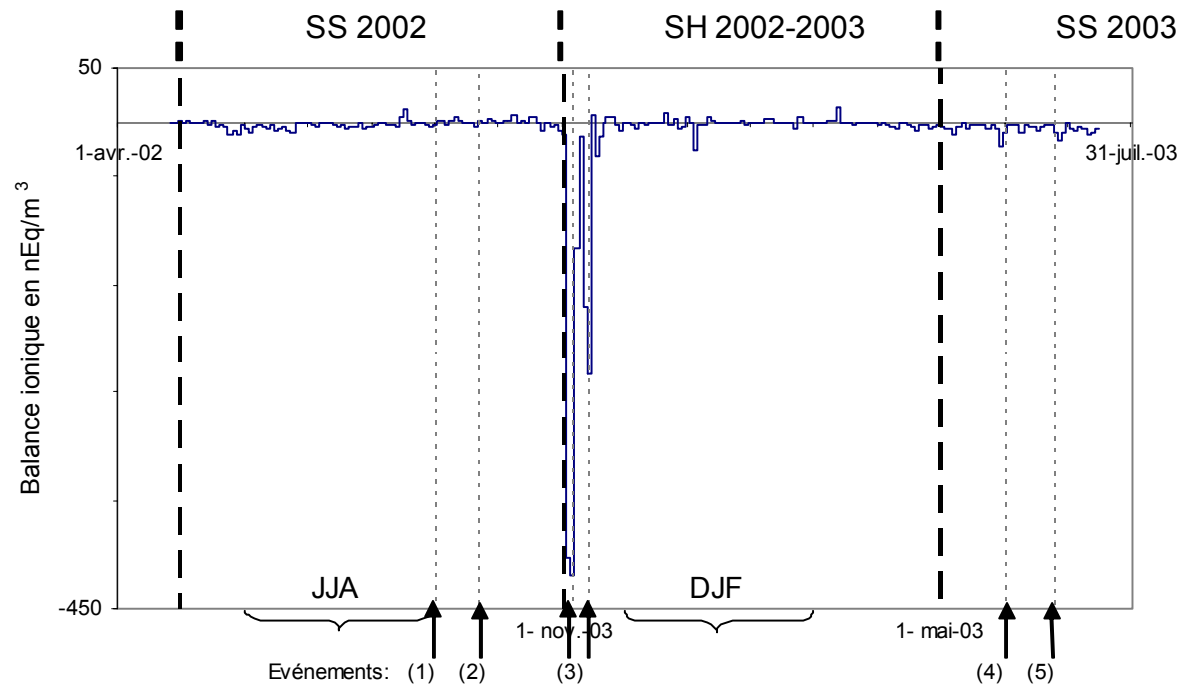


Fig E.14 : Suivi temporel du bilan ionique dans les aérosols

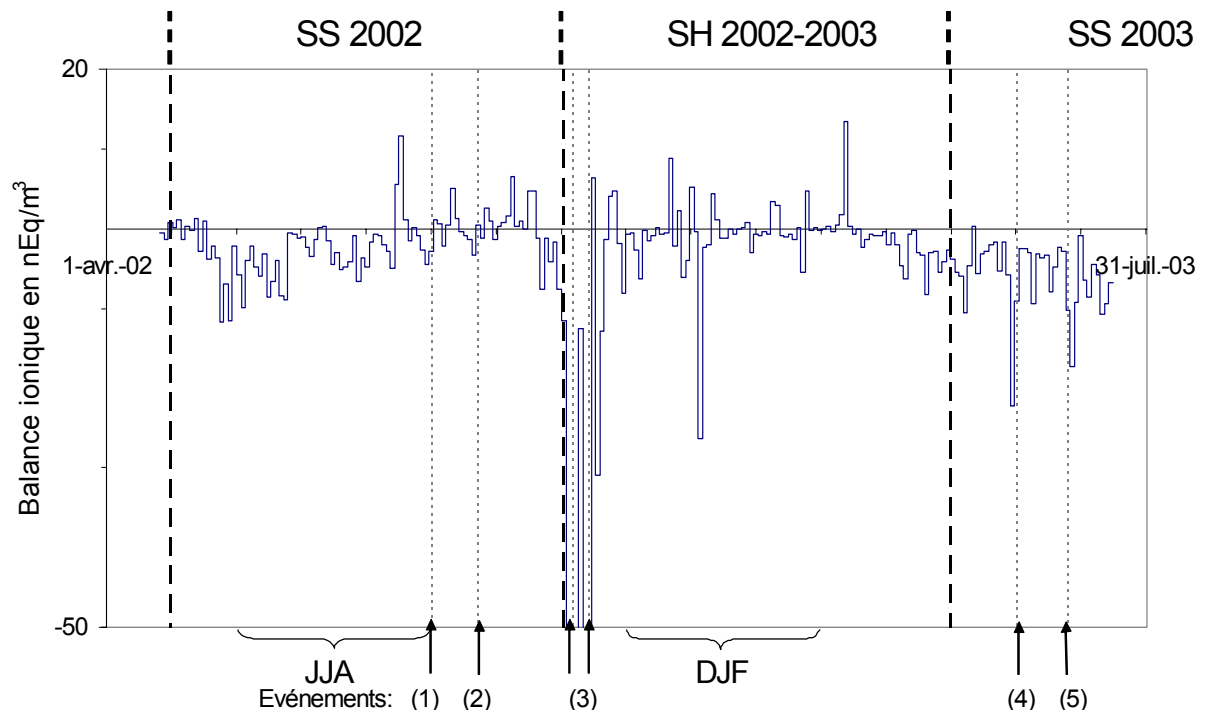


Fig E.14 (gros plan) : Suivi temporel du bilan ionique dans les aérosols

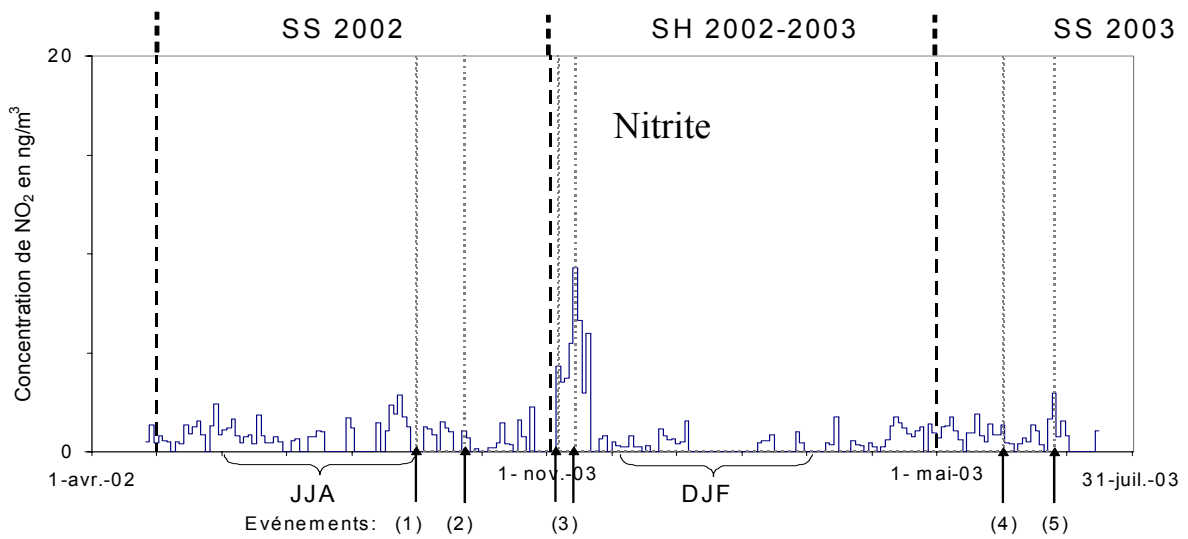
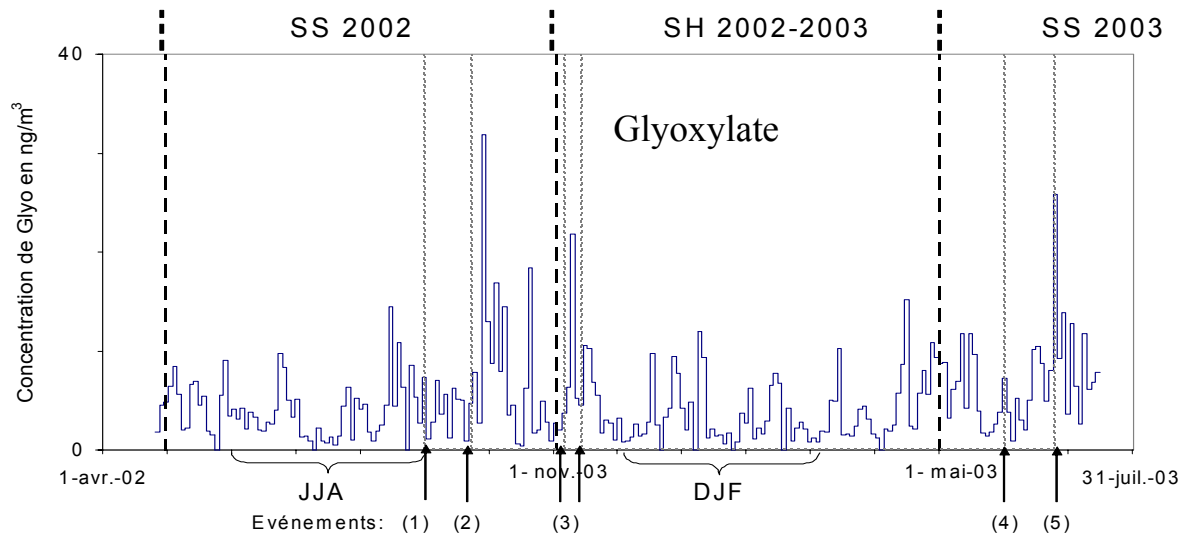
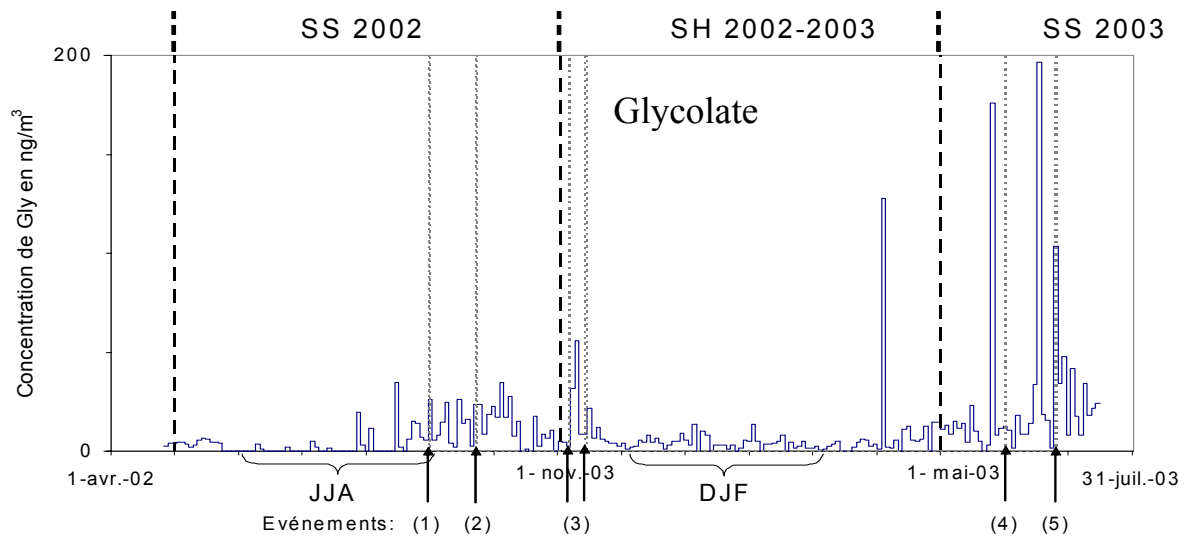


Fig E.15 : Suivi temporel de la concentration des autres espèces chimiques mesurées

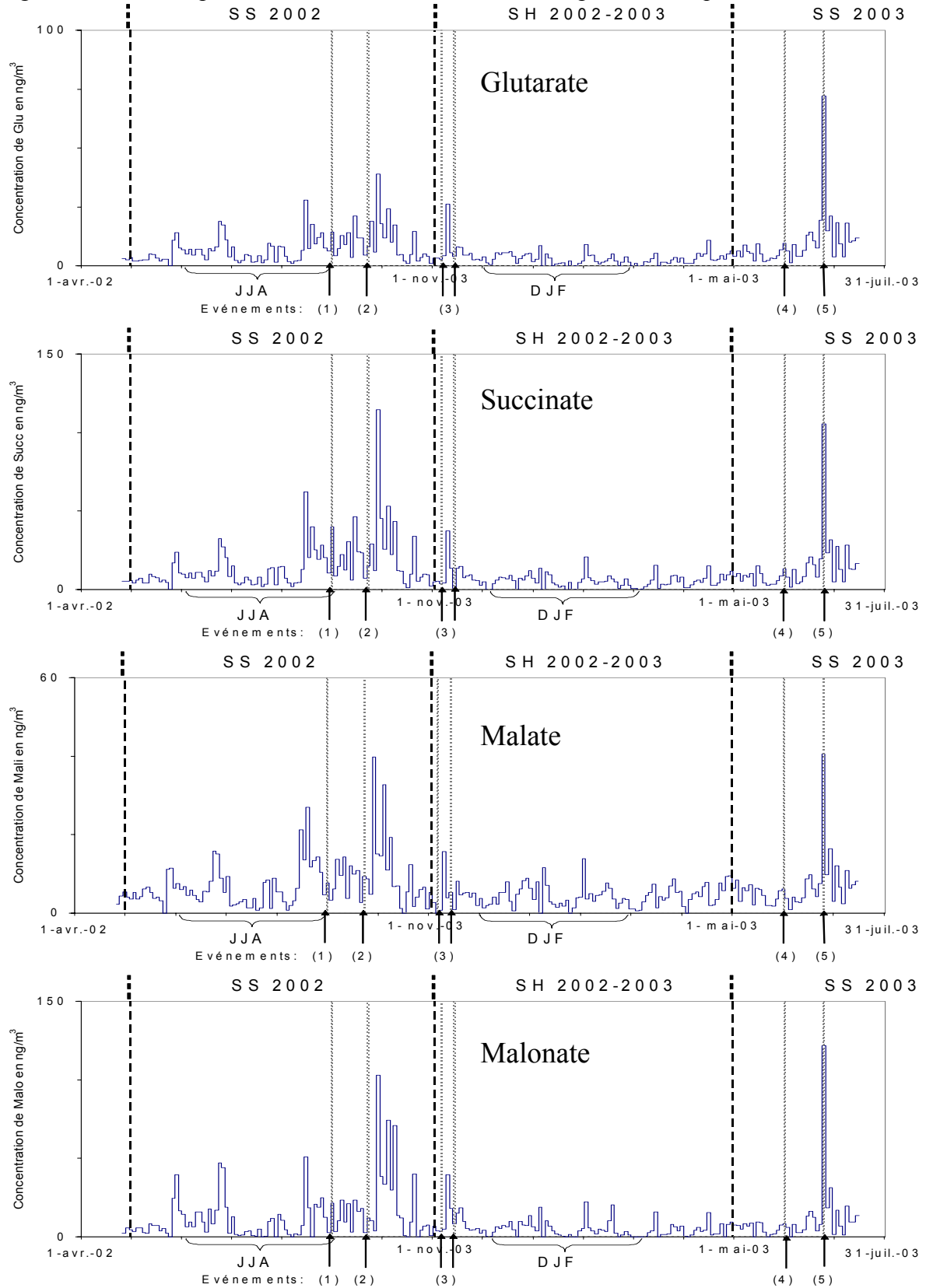


Fig E.15 (suite et fin) : Suivi temporel de la concentration des autres espèces chimiques mesurées.

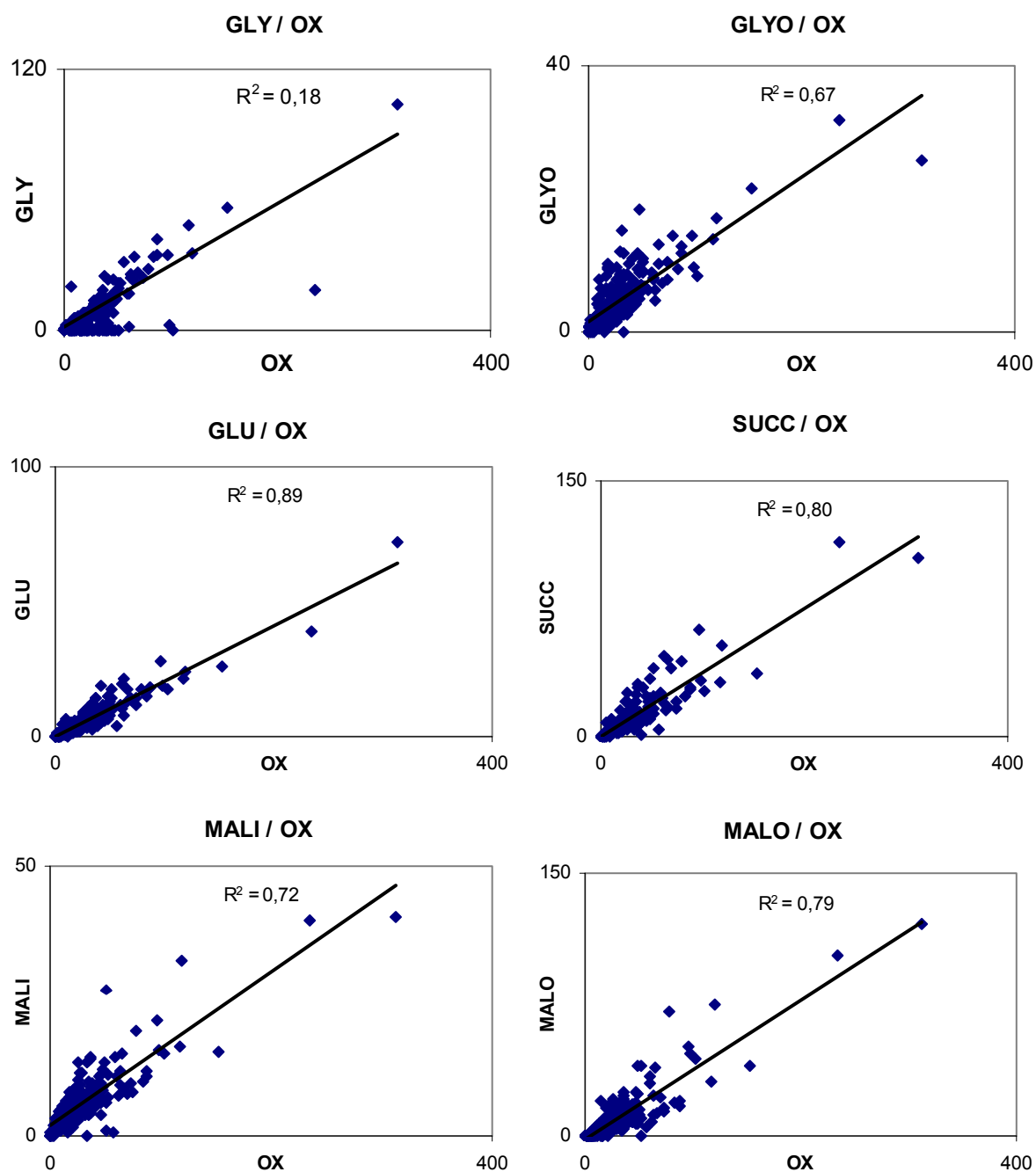


Fig E.16 : Corrélation des autres anions organiques mesurés avec $C_2O_4^{2-}$

Annexe F : Récit d'un séjour sur l'Illimani : mai 2002

Naufrage sur une île déserte

Quatre heures du matin, les pêcheurs vérifient leurs filets. Nous répétons machinalement les gestes du départ à la lueur des réverbères : hisser les sacs, les attacher avec des cordages, remplir la cale de provisions et libérer un espace pour s'assoupir au milieu du chargement. Nous embarquons et quittons silencieusement la ville endormie. Les secousses rendent le sommeil difficile. La journée qui suit sera longue et pénible. Seul le timonier Rolando chantonne des airs romantiques pour se tenir éveillé. Il doit tenir la barre, éviter les écueils et gouverner au milieu des canyons pour nous conduire à bon port. Dès les premiers rayons de l'aube, l'équipage tassé à l'arrière s'agite. Je n'ai pas beaucoup dormi. Le moral est bon, les marins ricanent sur leurs glorieuses conquêtes amoureuses lors des voyages précédents. C'est le lieutenant Alvaro et sa dernière cholita qui font l'objet des plaisanteries. Habilement, celui-ci ne veut pas trop en dire, ce qui a pour effet de relancer les débats avec d'autant plus d'enthousiasme. Nous faisons une halte à Quilihuaya, le temps de prendre un dernier vrai petit déjeuner et d'acheter des jeux de cartes.

Nous naviguons à bonne allure et atteignons bientôt Pinaya. Sur les quais de la « cancha », nous sommes l'attraction matinale. Les jeunes dockers nous défient du regard en pensant : «Voici le nouveau groupe de gringos venus tenter l'aventure», mais les briscards les plus expérimentés nous reconnaissent et savent pourquoi nous sommes là. Il nous faut recruter les plus solides gaillards capables de supporter les conditions de voyage. Le docteur Patrick leur explique les difficultés et les dangers de l'expédition: gagner d'une traite le camp supérieur, avec une charge voisine de 30 kg sur le dos. Mais leur dit-il, «vous serez payés en conséquence ». Beaucoup de mercenaires, attirés par la récompense, veulent tenter leur chance et s'engager avec nous. Le capitaine Miguel confie le choix des matelots à Long John José Silver. Pendant ce temps, son second Eulogio répartit les charges et les tâches, le lieutenant Alvaro s'occupe des cordages, et moi, le mousse Hervé, je termine de nettoyer les flacons à échantillons. Au sifflet de départ du timonier Rolando, nous saluons les badauds et larguons les amarres. L'équipage est ainsi composé de 14 membres parmi lesquelles nous comptons une femme, objet de curiosité et de convoitise de tous les regards. Nous partons à l'abordage de l'Illimani !

Sur notre trajet, la première escale est le camp de base de Puente Roto à environ 2 heures de Pinaya, puis ensuite il faut traverser un détroit de scories volcaniques et gravir le rocher escarpé du Nid du Condor pour arriver au camp haut. Nous avons le vent en poupe. Le docteur Patrick est aux avant-postes. C'est le capitaine Miguel qui est au gouvernail, aidé par son fidèle Eulogio. Le lieutenant Alvaro est perché à la vigie. Quant à moi, je me contente de suivre et repérer le trajet. Mais le balancement régulier de la marée devient roulis et mon estomac se met à tanguer au rythme de mes vagues sensations atténuées. Je demande aux autres s'il s'agit du mal de mer ?

- Ah Ah ! Ici, on appelle ça le « soroche », petit ! C'est normal, tu vas t'habituer à force... d'ici une quinzaine de jours d'acclimatation. Ah Ah !

L'ascension devient vite un véritable calvaire pour moi. A mi-pente, je commence à basculer et je laisser filer quelques lieues de distance. Les jambes lourdes, le souffle court, je

suis contraint de prendre des pauses de plus en plus longues et fréquentes. Au bout d'un moment, je perds mes compagnons de point de mire. Après tout, ce n'est pas si honteux pour un mousse de jeter l'éponge parfois. L'objectif pour moi est d'arriver, peu importe les délais. Au détour d'un dernier promontoire, je découvre enfin notre pavillon flottant au vent : Nido de Condores, 5500m. Les tentes sont déjà arrimées, c'est le point de mouillage.

Il était temps, j'ai des flux des douleurs digestives, des envies diarrhéiques et une haleine sulfureuse pré-vomitiv. Après avoir déposé mon chargement et repris mes esprits, je découvre avec stupeur l'hécatombe : tous les hommes sont atteints de gerbiase, certains ont déjà succombés, la plupart sont redescendus ou se sont jetés à la mer. Le docteur Patrick décrète une quarantaine et qu'on passerait les 15 jours suivants en isolement complet. Il me donne un comprimé d'aspirine. Ce soir-là, je n'ai pas faim et refuse de manger. L'équipage est ravagé par l'épidémie, nous ne sommes plus que 5 valides à bord. Je passe une mauvaise nuit, et très inconfortable pour mon voisin de cabine aussi.

Le jour se lève enfin, les survivants doivent continuer tout seuls, à la rame. Je suis un peu inquiet pour cette journée encore plus éprouvante que la précédente, étant donné ma faiblesse de la veille. Cependant je semble bien avoir digéré ma gerbiase. Nous nous chargeons de provisions mais devons en abandonner une partie sur un îlot rocheux en espérant peut-être les récupérer plus. Nous emportons les balises qui nous serviront à jalonner notre chemin, la radio et les batteries des appareils. La bise s'est réveillée, signe de tempête. Nous nous hanarçons et mettons les voiles. Le capitaine Miguel et le docteur Patrick partent en éclaireurs tandis que le second Eulogio prend en charge la deuxième cordée, constitué du lieutenant Alvaro et de moi-même.

Les alizés se renforcent à mesure que l'on prend de l'altitude. Malgré la fatigue, nous nous arrêtons très peu car le souffle nous transperce la peau, fige nos muscles et des éclats d'embruns nous fouettent le visage. Notre barque est en perdition, le robuste Eulogio a les traits inquiets et empreints de souffrance, le jeune et fougueux Alvaro est aussi en train de craquer et manque chavirer à chaque pas dans le mur final à 50 degrés d'inclinaison. Nous voguons désespérément à l'aveuglette dans la brume, en pointes avant et piolet traction, technique encore plus éprouvante. Quant à moi, j'entends déjà le chant des sirènes qui m'attirent vers le néant. Dans le tourbillon confus d'épuisement, de froid et d'inexpérience, je noue mon regard au bout de corde oscillant devant mes pieds et qui m'indique le cap à suivre. Ma conscience prend l'eau mais il ne me reste que cette idée fixe : ne pas lâcher prise et je ne sais même plus pourquoi j'y tiens tant mais il ne faut pas que je renonce. Les minutes passent comme des heures. Je ne sais combien de temps nous avons erré ainsi. J'ai le souvenir d'avoir franchi une immense crevasse béante puis d'avoir brassé dans une écume épaisse.

Soudain, dans une éclaircie de nuages ou un sursaut de lucidité, je crois distinguer une vaste étendue plate. Tente à vue ! Encore quelques efforts pour rallier la côte et je m'écroule dans le sable fin du rivage, ivre de fatigue. Je suis recueilli par le capitaine Miguel et le docteur Patrick, échoués là il y a près d'une heure et réconforté par un thé chaud. À peine le temps de m'allonger dans la tente que les valeureux Eulogio et Alvaro déjà ont disparus, emportés par le courant dans la descente. Cependant l'objectif est atteint : nous avons retrouvé l'emplacement exact du carottage de 1999, conformément au plan du pirate au chapeau mais nous ne sommes plus que trois pauvres naufragés sur cette île désolée, à 6340 m d'altitude, sur 137 m de glace.

Le docteur Patrick prend les choses en main et répartit le travail entre nous pour la survie du groupe :

- « Capitaine Miguel, tu sais chasser, tu seras notre cuisinier. Moussaillon, tu tiendras le carnet de terrain. Quant à moi, je vais tâcher de porter la science et les lois de la physique au secours de notre infortune. »

Tel Robinson Crusoë, il se met aussitôt à aménager notre espace vital. Il jalonne notre territoire avec des balises, construit un échafaudage avec des morceaux métalliques de mât récupéré, improvise des panneaux solaires avec des tôles, installe une pieuvre de température et des lysimètres. Au bout de la première journée, nous avons déjà tout le confort sur notre radeau perdu au milieu de la Cordillère Royale. Le capitaine Miguel réussit aussi brillamment sa tâche et dès le premier jour nous régale d'un thon à l'huile au déjeuner et d'un poulet spaghetti au repas du soir. Par contre, il ne révèle pas être un champion de la cueillette des fruits. De mon côté, je note chaque détail : l'heure du lever et du coucher du soleil, la vitesse du vent, la nébulosité, les précipitations...

Ce premier soir, un faux espoir accroît notre solitude. A la tombée de la nuit, je sors me promener sur la grève et quelle n'est pas ma surprise d'être ébloui par les lumières de La Paz, comme un paquebot passant au large. Nous sommes sauvés ! Ils vont nous voir ! Je me lance dans de vaines gesticulations, puis je bondis sur ma lampe frontale pour y coder des signaux de détresse en morse. Rien ! Quelle frustration ! La civilisation est là, si près, à nous narguer mais elle nous ignore. Nous imaginons tous ces gens ingrats dans leur canapés regardant la télévision en pantoufles qui ne se doutent pas de notre existence.

Camp d'entraînement pour Mars

Mais parler d'île déserte me paraît bien trop paradisiaque, l'environnement aride et stérile ferait plutôt penser à un séjour pionnier sur Mars. Bien à l'abri dans la capsule, l'astronaute Patrick et moi-même, l'aide-laborantin Hervé nous préparons à affronter l'extérieur. Chaque sortie est une véritable expédition : chaussures géantes, combinaison tricouche en polaire, alpaca et duvet, cagoule intégrale et crème anti-u.v. L'étroitesse de notre habitacle nous oblige à ramper jusqu'au sas de sécurité. A peine exposés au dehors, la rareté de l'oxygène nous coupe la respiration, la faible pression dilate nos visages, le froid de -15 à -8°C nous ronge les lèvres et le rayonnement nous brûle le nez. Nous gaspillons énormément d'énergie pour le moindre mouvement.

Si nous avons l'impression d'être sur une autre planète, les quelques touristes aperçus de loin sur la voie normale semblent nous prendre, eux, pour des Extra-Terrestres. Certains s'arrêtent pour observer notre ronde. Mais que font-ils, ces fous ? A 8 heures du matin, leur chef sort de la soucoupe volante, toujours péniblement suivi du bleu déguisé en stroumph. Ensuite accourt le petit en jaune avec la cafetière à la main. Ils passent des minutes entières, accroupis dans la neige, immobiles, face au vent. Le plus curieux manège est celui des lysimètres. On les voit deux par deux prendre des bols alignés remplis de neige, les amener à la tente, aussitôt les rapporter pleins et les remettre méticuleusement exactement à leur position d'origine, toujours alignés. Est-ce un nouveau type de calendrier ? Au bout d'un moment, les touristes finissent par se lasser de ce spectacle irréel. Sans doute n'ont-ils eux aussi qu'une envie, descendre au plus vite !

Seconde préoccupation de la journée, il faut inspecter l'état de la SAMA. La poussière soufflée par le vent est notre principale ennemie, elle pénètre dans tous les appareils et corrode les circuits électroniques. Tous les jours, nous devons ajuster la température du thermostat, retirer le givre sur les capteurs, vérifier l'heure en temps universel et faire

redémarrer si besoin le moteur du ventilateur. Nous allons ensuite faire les prélèvements quotidiens, sur 30 cm de profondeur, tous les 1 cm jusqu'à 10 cm puis tous les 2 cm ensuite, en prenant toutes les précautions possibles pour ne pas les contaminer. Les tubes à échantillons ont été préalablement nettoyés à l'eau ultra pure en salle blanche, stérilisés aux ultra-sons et aux micro-onde et sont emballés dans des gaines étanches.

Ce jour-là, quand nous avons terminé, je m'aperçois brutalement que le brouillard nous a complètement gagné, la visibilité est réduite à 10 mètres. Etrangement, il fait chaud maintenant et je suffoque dans mon scaphandre. Nous rentrons dans la tente dôme où le thermomètre est monté jusqu'à 32°C, à cause de la radiation. Nous nous mettons en T-shirt, mon visage diffuse la chaleur, j'ai l'impression d'avoir de la fièvre. Le chimpanzé Miguel que nous avons dressé pour toutes les taches ménagères s'occupe de faire fondre de l'eau potable pour nous. Le vent souffle encore dehors et il neige maintenant régulièrement.

Le jour suivant est encore un jour de brouillard givrant, le givre a même condensé à l'intérieur sur nos duvets et couverture de survie. L'astronaute Patrick est atteint d'un mal inconnu cumulant à la fois les symptômes de la diarrhée, la sinusite et l'angine. Le traitement que je lui ai préconisé, après l'avoir testé sur le chimpanzé Miguel, à base de quelques gouttes de propolis mélangé à de l'aspirine a semblé empirer son état. Son visage est devenu bouffi, atteint d'œdème facial. Etant le pilier de l'équipe, c'est tout le moral du groupe qui est ébranlé. Malgré son dépérissement physique, il continue de diriger l'équipe. C'est toujours lui le premier à sortir son nez de la capsule le matin à 7 heures pour faire la première observation météorologique et la première mesure de température air-neige.

Il se refuse à l'inactivité et à baisser les bras. La veille, nous avons effectué une communication satellite vers la base IHH-Terre depuis le sommet principal. Nous avons donné de nos nouvelles et appris le résultat des dernières élections présidentielles en France. Aujourd'hui, il décide une sortie d'exploration au Nord sur le sommet central. Nous marchons au ralenti. Aucun indice d'un métabolisme quelconque à la surface, rien que du blanc et du froid ! Du point culminant, nous prenons quelques clichés sur la crête suivante. Cependant, le brouillard givrant s'est accroché aux flancs et commence à nous pénétrer. Un épais nuage lenticulaire, signe de mauvaise augure, envahit le Pico Norte. Nous devons rentrer au plus vite. Cette sortie éprouvante dans le mauvais temps nous convainc de rester dans la capsule pour le restant de la journée. J'en profite pour effectuer les tests psychologiques sur le chimpanzé Miguel, notre cobaye animal : apprendre l'anglais, jouer aux cartes, avec plus ou moins de réussite. Il supporte très bien les conditions de vie et son organisme semble s'adapter mieux que nous, d'ailleurs. Celui-ci se montre très coopératif et ne pose aucun problème existentiel. Le singe pourrait donc être un compagnon idéal en vue d'un futur vol habité.

Le lendemain, après une superbe nuit de sommeil, nous nous levons de bonne heure et très motivés. C'est le jour tant attendu du ravitaillement. Nous rassemblons nos ordures et en moins de 40 minutes, nous dévalons la pente jusqu'à Nido de Condores. Nous y retrouvons vite les provisions de rechange dont nous avalons les yaourts liquides, fromage frais et poires congelées et chargeons le reste de soupes lyophilisées et lait en poudre. Quelle sensation de revivre ! Il fait soleil en contrebas alors que le nuage de givre recouvre encore la plateforme du col. Ces conditions plus favorables, la hausse du baromètre et la baisse d'altitude suffisent à nous faire revenir la forme et la bonne santé.

L'astronaute Patrick récupère à une vitesse surprenante et déjà, il nous presse de remonter et reprendre nos postes. Le chimpanzé Miguel lourdement chargé semble, lui aussi, heureux de repartir. Je ne sais que trop ce qui nous attend là-haut. Dès les premiers lacets difficiles de l'ascension, l'astronaute Patrick retrouve cependant les symptômes de son

étrange mal. Après avoir pesté d'oublier le papier PH, il doit s'arrêter à mi-versant et baisser sa combinaison dans la neige fraîche. Dans le mur final, il redouble d'énergie et me tire alors que je traîne les crampons. Son entraînement exceptionnel et sa faculté de résistance en font un surhomme parfaitement adapté à ces conditions et même affaibli, il reste au-dessus des autres. Une nouvelle fois, nous franchissons le « portail » qui ouvre vers l'univers parallèle, intemporel et sans dimension dans lequel nous survivons si péniblement.

De retour au camp, nous n'avons que peu d'appétit le soir. La nourriture en poudre devient écœurante à force. Encore une semaine là-haut sans plus aucune diversion.

Tentatives d'évasion :

Désormais nous nous sentons prisonniers de notre sort, sans aucune alternative et coupés du monde. Nous sommes toujours trois à partager la même cellule d'environ 1 mètre cube. Il y a d'abord le récidiviste Patrick, dont c'est le troisième séjour dans ce bagne pour trafic de carotte de glace, puis le gardien Miguel qui a vu défiler des criminels de tous les pays et enfin, moi, le jeune détenu Hervé. Nous avons été condamnés 15 jours à des prélèvements de neige quotidiens.

Depuis quelque temps, nos conditions d'incarcération ont empiré. Notre dortoir devient un véritable foutoir, chacun laissant traîner son écharpe, son bonnet, ses gants au milieu des chaussures et des sacs à échantillons éparpillés sous les sacs de couchage. Il n'y a aucun confort, pas de chaise, ni table. Nous passons notre journée toujours recroquevillés, jamais assis, sans pouvoir étirer nos jambes courbaturées. La nuit, le resserrement de nos matelas ne nous autorise que trois positions, sur le coté gauche, sur le coté droit et sur le dos. On peut alors sentir la chaude haleine de son voisin de chambrée. Pour ma part, je découvre un confort relatif dans la variante trois quarts gauche et trois quarts droit. L'odeur de renfermé et le manque de ventilation nous provoquent des crises nocturnes de respiration, des moments où l'on se réveille en panique en cherchant d'urgence le trou d'air dans la fermeture du duvet. Sans parler de l'hygiène, aucune douche, pas de savon, la puanteur tenace des pieds le matin en ouvrant les couvertures a tellement imprégné nos narines que nous y sommes presque insensibilisés. Cela fait une semaine que nous n'avons pas quitté le même pyjama, jour et nuit. Pour la nourriture, malgré les efforts à la cuisine de notre gardien Miguel, le menu reste invariant : soupe de semoule, pâtes collantes à l'eau et thé sans cannelle en guise de dessert. Le pire à supporter, c'est peut-être le goût de ce thé, bouilli dans la même casserole que la soupe chinoise avec les gouttes d'huile résiduelles surnageantes. Au petit déjeuner, nous avons au début du pain congelé, accompagné de beurre ranci et de confiture avec des grumeaux et il faut se contenter désormais de biscuits secs à la cannelle et de bouillie d'avoine. Par contre, nous n'avons pas à nous plaindre de notre traitement, le gardien Miguel s'occupe de nous au mieux. Il est toujours prêt à rendre service dans la mesure de ses possibilités. Le bon esprit de camaraderie, les plaisanteries et les jeux de cartes aident à passer le temps.

Le récidiviste Patrick, le plus imaginaire d'entre nous, espère encore pouvoir s'échapper et échaude divers plans d'évasions. Cet après-midi après les travaux forcés, nous échappons à la vigilance du gardien Miguel et partons vers l'Est à la recherche d'un éventuel débouché derrière le pic Laikhal. Moi, le jeune détenu Hervé, je suis les traces de mon camarade plus expérimenté. Elles nous emmènent sur un immense plateau glaciaire légèrement descendant jusque vers 5800 m. Un brouillard lointain nous cache la fin de ce

plateau, peut-être y a-t-il une issue facile au-delà ? La progression est difficile dans ce terrain miné de plaques à vent. Nous traînons les jambes avec nos chaussures en plomb. Arrivés à la limite du brouillard, nous sommes fixés : le plateau se termine par une chute de séracs et une falaise très escarpée, véritable forteresse, au dessus d'un océan de nuages bas. Il est impossible de s'approcher de trop près à cause des risques de crevasses. Nous n'avons d'autre choix que de rebrousser chemin, la corde entre les jambes. Ici pas de barbelés, pas de mur, l'inaccessibilité du site est la meilleure dissuasion.

Le lendemain après la ronde matinale et le pointage des balises, le récidiviste Patrick tente une nouvelle forme d'évasion, cette fois-ci par les airs. Après avoir démonté la tente pour la changer de place, il essaie d'utiliser la toile, les arceaux et les haubans comme parapente. Le prototype s'envole sur quelques mètres mais un coup de vent brusque le rabat au sol. Nouvel échec ! Il a alors plutôt l'idée de percer un tunnel d'évasion. Aussitôt je suis séduit et nous obtenons même la participation zélée du gardien Miguel dans notre folle entreprise. Dès l'après-midi, nous nous lançons dans les grandes manœuvres. En se relayant à trois à la pelle, nous aboutissons rapidement à une tranchée de 1 m 50. Mais la neige poudreuse de surface se compacte en profondeur, laissant place à des couches de glace de plus en plus épaisses et dures, ce qui nous oblige à buriner d'abord au piolet pour fragmenter ces croûtes. Il devient aussi de plus en plus difficile d'évacuer les gravats. Nous devons organiser une chaîne jusqu'à la sortie. Stakhanoviste, chacun de nous attend impatiemment son tour. Le soir, après cette journée harassante à concasser des blocs de glace et à les sortir du trou de plus en plus rétréci, notre cellule nous paraît plus spacieuse. Nous sommes creusés d'un tel appétit que même le menu ordinaire nous paraît un banquet. A l'extérieur, le ciel s'est de nouveau couvert et il neige encore.

Le lendemain matin, nous retrouvons le fragile tunnel éboulé et le vent a quasiment rebouché tout le travail de la veille. Il faut tout recommencer, bien que cela soit désormais plus facile car il ne s'agit plus que de déblayage. Cependant, la reprise du chantier est un échec le matin car le vent comble immédiatement la tranchée. L'après-midi, un temps redevenu clément permet l'avancement jusqu'à 2 m 50, sous l'impulsion du gardien Miguel, véritable bête de travail. Pour éviter tout nouvel accident, le récidiviste Patrick prend davantage de précautions. Tantôt accroupi au fond du trou, tantôt en opposition sur les parois, muni de gants en plastique pour ne pas laisser ses empreintes digitales, il extrait les prélèvements avec la précision d'un artificier devant un coffre-fort. Centimètre par centimètre, il gratte minutieusement avec le dos de sa cuillère tandis que les échantillons tombent sur une plaque en métal avant d'être évacués vers l'extérieur en petits tubes plastiques et enterrés dans une cave.

Jusqu'à 70 cm, la couche de surface est poudreuse, friable et peu cohérente. A cette profondeur se trouve un niveau de grêlons de 2,5 cm d'épaisseur. Le récidiviste Patrick s'en souvient, c'était en février dernier lors de son deuxième séjour à cet endroit. En plein milieu de la saison humide, le tonnerre retentissait tous les jours et les bourdons tournaient autour des baraquements. Le 17 février, jour tragique, un orage de grêle particulièrement violent avait fait 26 morts à La Paz. Plus bas, vers 2 m 20, nous cherchons des traces de la première détention du récidiviste Patrick en compagnie du compère Etienne en mai 2001. A cette époque-là, j'étais encore en cavale. A défaut de nous échapper de ce lieu, nous pouvons y voyager dans le temps. La poursuite utopique de ce projet donne un sens à notre quotidien, si semblable d'un jour à l'autre. L'espoir renaît.

Accident sur la centrale

Pourtant après 9 jours de bon fonctionnement du prototype de surrégénérateur SAMA, sans dommages ni incident, le 10^{ème} nous est fatal. C'est en faisant la visite de routine et en voulant vérifier comme chaque matin le thermostat de température que l'ingénieur Patrick et moi-même, le technicien Hervé déclenchons une série de processus bien involontaires. A l'intérieur du caisson isotherme, la sonde semble figée et être anormalement prise dans de la glace. Nous faisons appel à l'ouvrier Miguel pour nous apporter de l'eau bouillante et versons celle-ci dans le caisson pour le réchauffer. Le choc thermique est trop violent, un bruit sec de verre brisé et le revêtement interne vient d'imploser. L'ingénieur Patrick se rend vite compte de la gravité de la situation et débranche la pieuvre de température. Aussitôt, nous remplaçons la pièce défaillante en bricolant le thermos de secours avec du polystyrène et du scotch. Après une réparation de quelques minutes, nous rebranchons le dispositif provisoire. Le thermostat se stabilise au bout d'une demi-heure et tout semble redevenir normal. Le nouveau système de refroidissement est moins isolant que l'ancien. Il va falloir régénérer plus souvent le mélange eau-glace du bain pour maintenir sa température à zéro degrés.

Cependant une question tracasse l'ingénieur Patrick : avons-nous été assez rapides à intervenir ou est-ce que le système non régulé pendant ces quelques minutes s'est emballé, a chauffé et a déclenché des réactions en chaîne ? Plus que jamais, nous procédons à la vérification des paramètres de la SAMA : humidité, température ventilée, vitesse et direction du vent, radiation incidente et réfléchie, albédo, lysimètres... Le lecteur Campbell branché sur la centrale affiche un bilan normal. Nous nettoyons les coupoles en verre des pyranomètres, pièce clef très sensible du système, en faisant bien attention de ne pas s'approcher de trop près et de ne pas marcher sur la surface exposée. Nous effectuons ensuite des prélèvements supplémentaires pour des comptages de l'activité radioactive en béryllium 7. Les tubes sont fermés de façon étanche, placés à l'abri de la lumière et isolés dans leur emballage. Nous les plaçons avec les autres échantillons dans la cave et recouvrons avec de la neige pour boucher l'entrée. Nous ne relevons pas d'odeur, ni de crépitement ou bruit particulier.

Le lendemain, il est 8 heures du matin lors de la ronde de contrôle. La centrale d'acquisition de données fonctionne et le panneau solaire est bien connecté. Tout semble normal mais l'ingénieur Patrick constate un décalage d'horaire. Détail insignifiant, il corrige la valeur mais qu'est-ce que cela veut dire ?

- D'après la notice, si je tape *7, je dois voir défiler les données enregistrées dans la nuit. Tiens l'heure et la date passe subitement de J133, 0h 30 à J134, 7h 20... Quoi ? Le « storage module » n'a pas enregistré les données de la nuit. Qu'est-ce qui s'est passé ? 7h 20, c'est l'heure où le soleil se lève. Le système s'est seulement remis en route lorsque les panneaux solaires ont pris le relais. Il y a eu un problème au niveau de la batterie. Nous avons dû la décharger !

L'ingénieur Patrick prévient aussitôt par téléphone les autorités à La Paz et le concepteur du réacteur Jean-Philippe pour les instructions. A 10 heures, nous déclenchons le plan d'alerte rouge et l'ingénieur Patrick doit descendre en urgence à Nido de Condore pour récupérer la batterie de rechange. Pendant ce temps, l'ouvrier Miguel et moi, le technicien Hervé restons à l'abri dans la case. L'ouvrier Miguel n'a rien perdu de sa bonne humeur, il ne semble pas se rendre compte de la gravité de la situation. Il me propose une partie de cartes d'autant plus qu'il semble enfin avoir compris les règles du jeu de whist. J'accepte par politesse mais je n'ai pas vraiment le goût à ça. Je me sens fatigué et impuissant.

L'ingénieur Patrick est de retour vers 13h 30 en un temps record d'ascension, avec le matériel de réparation. Le temps se gâte subitement : précipitation neigeuse sous forme de

granizo et vent en rafales. Après une dizaine d'appels infructueux, l'ingénieur Patrick renonce. Les communications semblent coupées. Nous sommes seuls, livrés à nous-mêmes, obligés de tenter une réparation de fortune avec les moyens du bord. Actuellement, l'approche de la SAMA, est impossible. Les conditions météorologiques sont trop mauvaises. Il faudra attendre une accalmie pour toute intervention sérieuse. Nous nous contentons de brancher, de façon grossière et provisoire, la nouvelle batterie en dérivation sur le panneau solaire.

C'est la deuxième nuit où le surrégénérateur n'est plus sous contrôle. Les éléments se sont déchaînés, les armatures métalliques de notre chapiteau sont secouées par le vent violent qui siffle. La toile est piquetée d'impacts. Un épais nuage noir pèse sur les environs. Il règne un froid atomique. La visibilité est de 50 mètres. L'ambiance est morose au petit déjeuner, nous savons qu'il va falloir sortir pour réparer. Nous revêtons notre tenue spéciale décontamination, depuis les chaussures fourrées en amiante jusqu'à la cagoule faciale. Dehors, c'est une atmosphère de fin du monde. Le paysage a subi une totale mutation en une nuit : surface sculptée par le vent en d'immenses sastrugis, chemin d'accès désormais en relief car toute la poudreuse a été soufflée, site de stockage enseveli sous la poudre, station recouverte de 5 à 10 cm de givre, ventilateur du Vaisala bloqué, anémomètre à peine mobile. Nous-mêmes ne tardons pas à être frigorifiés. C'est un véritable cataclysme !

L'ingénieur Patrick s'occupe de rebrancher le panneau solaire, mais il a du mal à manier la clef hexagonale avec ses moufles et me confie les boulons. Le vent emporte même les outils et il ne faut rien lâcher. Pendant ce temps, je prélève un morceau de givre pour analyse, avec de simples gants transparents en polyéthylène car les gestes doivent être précis et je ne dois pas perdre les boulons. Très vite, j'ai les doigts paralysés. Je décide de terminer l'emballage dans la case. Pris de migraines et d'étourdissements, couvert de givre, je me précipite en rampant dans l'antichambre avec mes lunettes embuées. Sans savoir où je mets les pieds, je finis par trébucher sur le camping-gaz et la casserole d'eau tiède que l'ouvrier Miguel était en train de faire bouillir pour nous. Je n'ai même pas l'idée de m'excuser et regagne péniblement mon emplacement pour défaire ma combinaison et m'allonger. Ce fut la sortie la plus difficile. L'ingénieur Patrick rentre un peu plus tard, lui aussi complètement irradié de froid. Il a ouvert le sarcophage de métal à mains nues pour changer la batterie et a colmaté les fuites avec du scotch. Nous n'avons plus qu'à nous calfeutrer à l'intérieur et attendre.

Fin de l'épreuve initiatique

Depuis deux jours, le mauvais temps nous retient bloqués et a envoûté les lieux. La nuit dernière, nous avons cru que la montagne allait nous engloutir sous les coups de butoir du vent. La montagne furieuse semble vouloir nous chasser:

« - Combien de temps encore allez-vous rester à souiller ma blanche tunique ? »

Nous sommes ici des hôtes indésirables puisque venus là pour lui dérober ses secrets. La glace des Andes au dessus de 6000 mètres est extrêmement pure. Le précieux liquide a le pouvoir de raconter le passé et de prédire l'avenir. Notre but est de ramener un peu de cet élixir de jouvence issu du plus haut des neiges éternelles. Peu d'humains ont tenté cette quête du Graal car il s'agit d'un véritable défi à la montagne. Séjourner dans ces lieux où l'homme n'est que de passage et violer leur virginité, c'est vouloir se rapprocher des dieux. A chaque prélèvement, nous devons nous prostrer dans la neige en position de méditation et y rester accroupi, stoïquement pendant plus d'une heure. Nous ne devons pas toucher la neige avec

nos doigts sales. Aussi utilisons nous des instruments préalablement béni dans un bain d'ultrasons.

Cependant, nous ne pouvons plus nous opposer à la puissance de la montagne et devons consulter les oracles avant de prendre toute décision. Le grand prêtre Patrick décide d'envoyer le sorcier Miguel à Nido de Condores pour y mettre une partie du matériel en sécurité. Pendant ce temps, moi, le disciple Hervé, je dois continuer la collecte des échantillons. Aujourd'hui plus que d'habitude, les éléments sont contre nous. Le vent ouvre des fenêtres dans le brouillard et les referme aussitôt, les nuages se déplacent à une vitesse folle. Je n'ai jamais eu aussi froid. Je me lève tous les deux ou trois flacons pour me secouer et me réchauffer les pieds et les mains, en hurlant des incantations de rage. Je m'arrache un ongle en ouvrant un bouchon récalcitrant. J'ai le doigt en sang.

Le sorcier Miguel est de retour en début d'après-midi. Le grand prêtre Patrick a interprété les signes divins en lisant dans les cartes :

« - Mes amis, la montagne souveraine a exprimé son mécontentement. Il nous faut nous retirer. Mais comme nous allons lui prendre une partie de sa chair, elle réclame des offrandes en échange. Nous devons lui abandonner ici notre équipement le plus précieux pour apaiser sa colère. Nous pourrions emporter avec nous sa glace mais il ne faut pas que le Soleil jaloux s'en aperçoive. Cela veut dire qu'il faudra absolument transporter les échantillons de nuit ou à l'obscurité avant les premiers rayons de l'aube. Vous deux, vous partirez demain en début d'après-midi après la cérémonie. J'attendrai le crépuscule pour vous rejoindre en sécurité à Nido de Condores avec les échantillons. »

Le lendemain, nous préparons la cérémonie des offrandes. Dans la crypte à moitié enterrée où nous dormons, nous rangeons avec un ordre religieux nos appareils. Dehors, le premier travail consiste à purifier l'endroit. Nous déterrons la pieuvre de température, vidons les lysimètres, et rebouchons tous les trous de façon à laisser une surface lisse. La SAMA doit être laissée comme autel de sacrifice. Nous devons l'embaumer. Après l'avoir déplacé de quelques mètres sur un endroit vierge, le grand prêtre Patrick l'aligne soigneusement dans la direction Nord-Sud, la fixe avec des pieux et des sangles, y place une pastille Recco puis enfin crucifie la deuxième batterie de rechange sur le piquet des panneaux solaires. Le sorcier Miguel établit la liste de tout ce que nous allons laisser en cadeau: toute notre nourriture restante, des médicaments, des objets fétiches de la vie quotidienne tels que ciseaux, agrafeuse et papier aluminium. A l'aide du GPS, nous déterminons l'emplacement exact où enterrer ces offrandes. Une fois le trou bien rebouché et tassé, nous y plantons un cierge de 2 mètres de haut en guise de balise, selon le rituel.

Voilà, nous espérons que la montagne va accepter la réconciliation. Il ne nous reste plus qu'à descendre, pendant que le grand prêtre Miguel, lui, attendra le coucher du soleil. Nous portons un fardeau énorme sur nos épaules qui me fait vaciller sur mes jambes incertaines. Je prends bien soin d'écarter les crampons pour ne pas m'accrocher et dégringoler. Chaque pas est bien posé, bien réfléchi. Les esprits malfaisants veulent s'emparer de mon âme mais je reste sous la protection du sorcier Miguel, très vigilant à garder la corde tendue. Dès que nous redescendons en contrebas du col, nous sommes bientôt protégés du vent, la montagne semble devenir plus calme puisque nous renonçons. Le sang revient dans mes plantes de pied réchauffées, provoquant des picotements électriques. Le bout des doigts commence à se désengourdir. Je retrouve une sensibilité. Libérés du sortilège, nous marchons maintenant avec un équilibre meilleur.

Au campement du Nido de Condores, l'ambiance est si reposante, quel soulagement d'être redescendu vivant ! Une nuit à 5500 m après 12 nuits à 6340 m, c'est comme une nuit d'hôtel après une semaine sur des planches en bois. Nous récupérons l'équipement laissé là au

tout début. Le glacier avait déjà commencé à se l'approprier. Nous devons libérer à coups de piolet les provisions restantes et la « porta-mochila ». Nous assistons à un coucher de soleil féérique alors que le grand prêtre Patrick nous rejoint finalement avec les échantillons arrachés à la montagne. Le pacte a été ratifié mais il faudra encore les descendre demain hors du glacier à l'abri de la chaleur et sans en avertir le soleil. Pour le repas du soir, nous égorgeons notre dernier paquet de saucisses et de purée.

Le lendemain, nous sommes réveillés à 3 heures du matin par le prophète Eulogio, arrivé de pèlerinage depuis le village de Pinaya avec une cohorte de fidèles. Nous plions les affaires à la lueur des étoiles, chargeons les affaires et c'est une véritable procession qui s'organise dans la nuit sur les pentes du géant Illimani. Le compte à rebours est lancé, il nous reste 5 heures avant les premiers rayons. Les obstacles sont encore nombreux, la partie rocheuse est périlleuse de nuit. Ensuite, il faut franchir les cailloutis de la moraine et traverser une rivière. Le grand prêtre Patrick recommande la plus grande prudence aux porteurs. L'un d'entre eux l'apôtre José ne possède pas de lampe et doit parfois ramper à tâtons. Il retarde toute la procession. A-t-il été envoyé par les mauvais esprits pour sabotage ?

Le ciel commence à s'éclaircir, nous commençons à y voir plus clair et pouvons aller plus vite. Mais il est déjà 8 heures et nous accusons une demi-heure de retard. Le soleil devrait déjà être là ! Que se passe-t-il ? Nous sommes à la course, un bref regard en haut pour scruter l'apparition de l'astre et nous n'apercevons toujours que la montagne et son glacier. Miracle, c'est elle qui nous cache le soleil, le retient encore un peu derrière ses flancs pour protéger notre fuite et honorer notre pacte. Enfin, nous arrivons au point de ralliement où nous attend l'ange gardien Rolando avec sa glacière. Aussitôt, nous mettons les échantillons à l'abri de la lumière et embarquons en direction de La Paz. Le Soleil pointe alors le bout de son nez et illumine le glacier à son sommet. Alors que nous nous éloignons, tout paraît si beau et si inaccessible.

La montagne a eu raison de notre folie mais nous emportons avec nous quelques-uns de ses secrets. Nous admirons une dernière fois sa majesté et sa noblesse, en sachant qu'il nous faudra encore réclamer sa clémence.



Fig F.1 : Naufrage sur une île déserte (H. Bonnaveira, M. Llusco, A. Soruco, E. Llusco, photo de P. Wagnon)



Fig F.2 : Fin de l'épreuve initiatique (P. Wagnon, H. Bonnaveira, photo de M. Llusco)